

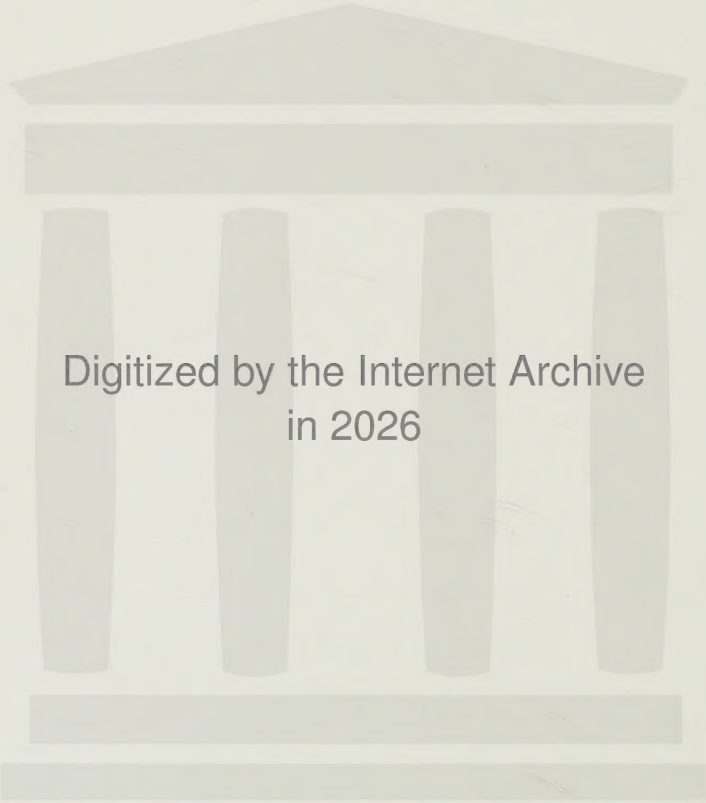
Neue Cyano-sulfonium-methylide und ihre Umsetzungen

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Justus Liebig-Universität Gießen

vorgelegt von
Dieter Jeckel
aus Wien/Österreich

Gießen 1971



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545932_0028

Neue Cyano-sulfonium-methylide und ihre Umsetzungen

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Justus Liebig-Universität Gießen

vorgelegt von
Dieter Jeckel
aus Wien/Österreich

Gießen 1971



D 26

Dekan:

Professor Dr. R. Hoppe

1. Berichterstatter: Professor Dr. J. Gosselck

2. Berichterstatter: Professor Dr. H. J. Seifert

Tag der mündlichen Prüfung: 11. September 1971

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

Seite

A. Allgemeiner Teil

I. Einleitung	1
II. Problemstellung	9
III. Darstellung verschiedener Sulfoniumsalze	13
IV. Darstellung der Sulfoniumylide	23
V. Acylierungsreaktionen an Cyano-sulfonium-methyliden	28
VI. Umsetzungen polarer Doppelbindungssysteme zu substituierten Cyclopropanen	42
VII. Übertragung der Cyclopropansynthese auf Vinylthioäther	59
VIII. Umsetzung von Cyano-sulfonium-methylid mit Vinylsulfoniumsalz	72
IX. Umsetzungen von aktivierten Acetylenverbindungen zu neuen vinylstabilisierten Yliden	76
X. Reaktion von Cyano-sulfonium-methylid mit nichtaktivierten Mehrfachbindungssystemen	86
XI. Zusammenfassung	88

B. Experimenteller Teil

92

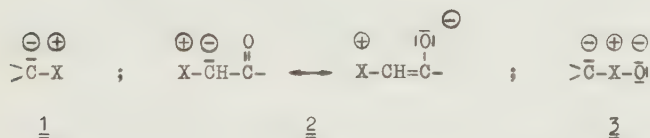
C. Literaturverzeichnis

124

A. ALLGEMEINER TEIL

I. EINLEITUNG

Ylide sind Verbindungen, in denen ein Carbanion einem positiv geladenen Heteroatom benachbart ist (1). Diese Definition schließt Verbindungen ein, die eine weitere Stabilisierung des Systems durch elektronenanziehende Gruppen und deren Mesomerie erfahren (2), sowie Verbindungen, deren Heteroatom weniger als eine formal positive Ladung tragen (3):

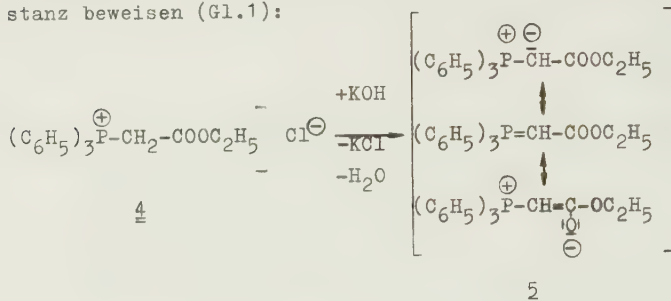


Die Bezeichnung Ylid soll anzeigen, daß das C-Atom der Methylengruppe sowohl durch eine Atombindung (yl) wie durch eine Ionenbeziehung (id) mit dem Heteroatom verknüpft ist.

A. Michaelis und H.V. Gimborn¹⁾ haben bereits 1894 das erste Phosphoniumylid (5) synthetisiert, ohne - vielleicht dem damaligen Stand der Kenntnisse entsprechend - eine richtige Struktur angegeben zu haben. Sie gaben dem Produkt, das sie durch Behandlung von Triphenyl-äthoxycarbonylmethyl-phosphonium-chlorid (4) mit kalter Kalilauge erhielten, eine völlig andere Struktur.

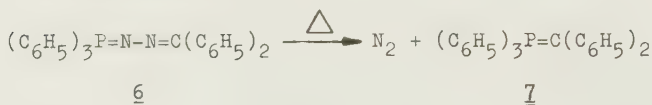
1) A. Michaelis u. H.V. Gimborn, Chem. Ber. 27, 272 (1894)

G. Aksnes²⁾ konnte erst 1961 die Ylidstruktur der Substanz beweisen (Gl.1):



Gleichung 1

1919 fanden H. Staudinger und J. Meyer³⁾ durch Pyrolyseversuche an dem entsprechenden Phosphazin (6) das Diphenyl-triphenylphosphonium-methylid (7):



Gleichung 2

Doch erst durch F. Kröhnke⁴⁾ sowie G. Wittig et al.^{5,6)} wurde die Bedeutung der Ylidchemie erkannt und präparativ nutzbar gemacht.

F. Kröhnke nannte seine Verbindungen, die er durch Umsetzungen von Cyclammoniumsalzen wie Phenacyl-pyridinium-bromid (8), Phenacyl-chinolinium-bromid etc. mit

2) G. Aksnes, Acta chem.scand.15, 483 (1961)

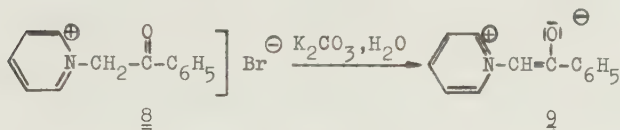
3) H. Staudinger u. J. Meyer, Helv. chim. Acta, 2, 619 (1919)

4) F. Kröhnke, Chem. Ber. 68, 1177 (1935)

5) G. Wittig u. M. H. Wetterling, Liebigs Ann. Chem. 557, 193 (1947)

6) G. Wittig u. M. Rieber, Liebigs Ann. Chem. 562, 177 (1949)

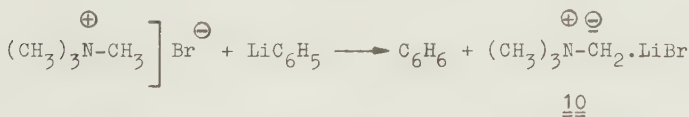
Kaliumcarbonat-Lösung erhielt, Enolhetaine (9, Gl. 3):



Gleichung 3

Mit dieser Arbeit begann eine Serie von Arbeiten über Pyridiniumylide und deren Reaktionen, die über dreißig Jahre bis in die heutige Zeit hineinreicht^{7a-c)}.

G. Wittig und M.H. Wetterling⁵⁾ fanden bei Versuchen zur Darstellung von Phenyl-tetramethyl-stickstoff, einem Molekül, in dem dem Stickstoff fünf Kohlenwasserstoffe zugeordnet sind, Trimethyl-ammonium-methylid (10):



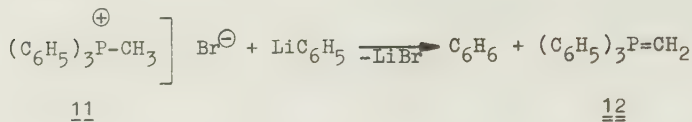
Gleichung 4

Durch Übertragung dieser Reaktion vom Stickstoff (Tetramethylammonium-bromid) auf den Phosphor (Tetramethylphosphonium-bromid) gelang es G. Wittig und M. Rieber⁶⁾, Tetramethylphosphonium-methylid zu isolieren. Das Triphenylphosphonium-methylid (12), das analog aus Triphenylmethyl-phosphonium-bromid (11) und Lithiumphenyl entsteht

7) Zusammenfassende Darstellung:

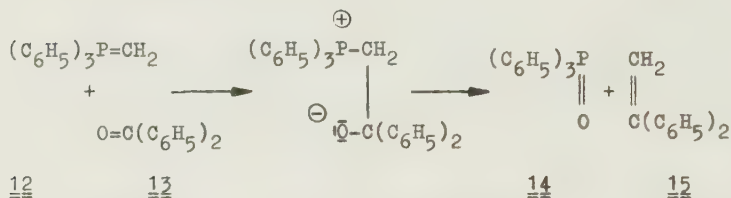
- a) F. Kröhnke, Angew.Chem. 65, 605 (1953)
- b) F. Kröhnke et al., Angew.Chem. 74, 811 (1962)
- c) F. Kröhnke, Angew.Chem. 75, 181 (1963)

und wenige Jahre später von G. Wittig und G. Geissler⁸⁾ dargestellt wurde,



Gleichung 5

reagierte mit Carbonylverbindungen (13) zu Triphenylphosphinoxid (14) und Äthylenderivaten (15, Gl. 6):



Gleichung 6

Diese sogenannte "Wittig-Reaktion" besitzt außerordentliche präparative Bedeutung und erwies sich als Auftakt zur nahezu explosionsartigen Ausweitung der Chemie von Organophosphor-Verbindungen. Im Zuge dieser Entwicklung gewannen zunehmend auch Sulfoniumylide an Interesse; zunächst nur als Analoga zur Phosphorylidchemie von Wittig^{9,10,11)}, später immer mehr als eigenständiges Gebiet mit eigenen präparativ verwertbaren Reaktionen.

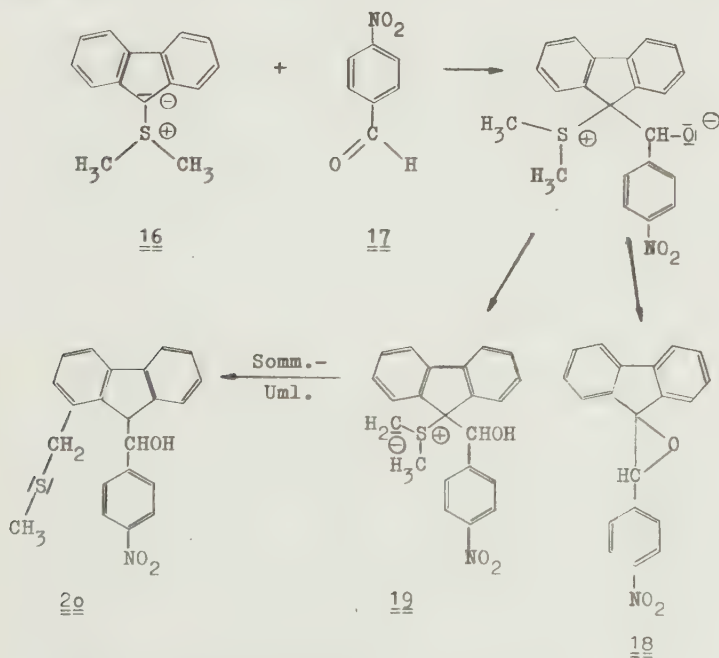
8) G. Wittig u. G. Geissler, Liebigs Ann.Chem. 580, 44 (1953)

9) A.W. Johnson u. R.B. LaCount, Chem. and Ind. (London) 1440 (1958)

10) A.W. Johnson u. R.B. LaCount, J. Amer. chem. Soc. 83, 417 (1961)

11) A.W. Johnson u. R.B. LaCount, Tetrahedron 9, 130 (1960)

A.W. Johnson und R.B. LaCount^{9,10,11)} untersuchten das schon 1930 von C.K. Ingold und J.A. Jessop¹²⁾ beschriebene 9-Dimethylsulfonium-fluorenylid (16) auf seine Verwendbarkeit als Ylidkomponente in der Wittig-Reaktion; sie erhielten jedoch - in je nach dem verwendeten Lösungsmittel verschiedenen Mengenverhältnissen - bei der Umsetzung mit p-Nitrobenzaldehyd (17) p-Nitrobenzalfluoren-oxid (18) und p-Nitrophenyl-9-(1-methylmercaptomethyl)-fluorenyl-carbinol (20) (neben Spuren von anderen Verbindungen):



Gleichung 7

12) C.K. Ingold u. J.A. Jessop, J. chem. Soc. (London) 713 (1930)

Der erste Schritt - ein nucleophiler Angriff des Ylid-carbanions am Carbonyl-C-Atom - verlief demnach analog der Wittig-Reaktion. Dann jedoch verändert die größere Elektronegativität des Schwefels und die dadurch stärkere Polarisierung der Bindungen den Reaktionsablauf. Nunmehr kann der negativierte Carbonylsauerstoff das durch verstärkte Bindungspolarisierung elektronenverarmte Fluorenkohlenstoffatom-9 angreifen und in einer S_N1 -Reaktion ein Epoxid (18) bilden. Außerdem entsteht durch die protonenlockernde Wirkung des Sulfoniumschwefels auf die Methylgruppe und unter dem Einfluß des basischen Carbonylsauerstoffs intermediär ein labiles Methyloid (19), das sich durch Sommelett-Umlagerung zum Alkohol (20) stabilisiert. Eine weitere Erklärung für das abweichende Verhalten der Schwefelylide liegt sicherlich auch in den unterschiedlichen Bindungsenergien von Phosphinoxiden (Triphenylphosphinoxid: 128 Kcal/Mol) und Sulfoxiden (Dimethylsulfoxid: 89 Kcal/Mol).

Die entscheidenden Arbeiten von E.J. Corey und M. Chaykovsky¹³⁻¹⁶) sowie anderen Arbeitsgruppen¹⁷⁾ über die Reaktivität von nicht stabilisierten Sulfoniumylden wie Dimethyl-oxosulfonium-methyloid (21) und Dimethylsulfonium-methyloid (22) waren die Grundlagen für die Einordnung der Reaktivität später gefundener Schwefelylide:

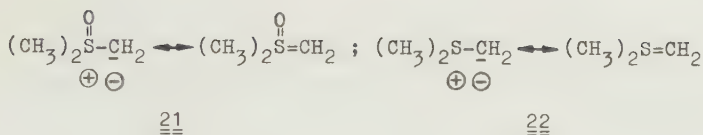
13) E.J. Corey u. M. Chaykovsky, J. Amer. chem. Soc. 84, 867 (1962)

14) E.J. Corey u. M. Chaykovsky, J. Amer. chem. Soc. 87, 1353 (1965)

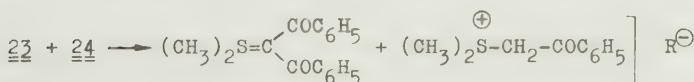
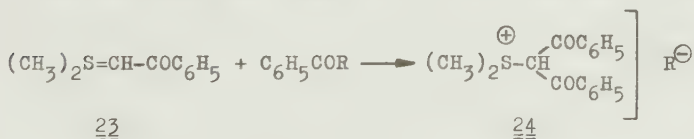
15) E.J. Corey u. M. Chaykovsky, Tetrahedron Letters 4, 169 (1963)

16) E.J. Corey u. M. Chaykovsky, J. Amer. chem. Soc. 84, 3782 (1962)

17) Zusammenfassende Darstellung: H. König, Fortschr. chem. Forsch. 9, 488 (1968)

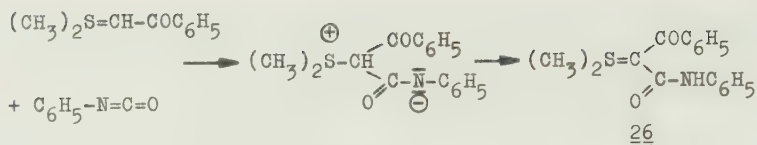


Die überwiegende Zahl aller bekannten Reaktionen der Schwefelylide wird durch einen nucleophilen Angriff des Ylidkohlenstoffs am Reaktionspartner eingeleitet. Reaktionspartner können z.B. Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen, Kohlenstoff-Heteroatom-Mehrfachbindungen, Acylierungs- und Alkylierungsmittel sein. Dabei entstehen neue Sulfoniumverbindungen, die sich entweder durch Protonenabgabe (Gl.8) bzw. intramolekulare Protonenwanderung (Gl.9) zu neuen Yliden stabilisieren oder einen Liganden vom Schwefel auf ein nucleophiles Agens übertragen. Bei intramolekularem Ablauf dieser letzten Reaktion können sich Dreiringe (Gl.10) oder Fünfringe bilden:

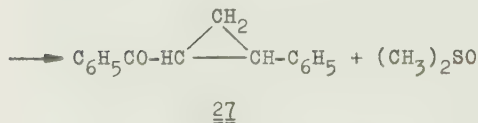
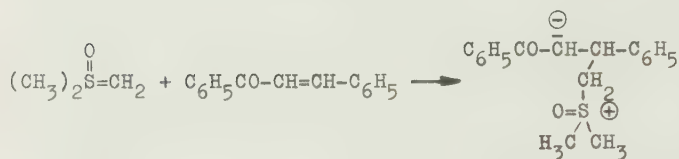


25

Gleichung 8



Gleichung 9



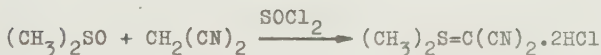
Gleichung 10

In den letzten Jahren ist es mehreren Arbeitsgruppen gelungen, acylstabilisierte wie auch durch andere Substituenten stabilisierte Schwefelylide gezielt darzustellen (17,34,35). Es sind dies nucleophile Reagenzien, deren Reaktivität von der Art und Anzahl der stabilisierenden Gruppen abhängig ist.

Ylide, deren Carbeniatkohlentstoffatom eine Carbonylgruppe trägt, sind schwächere Basen als die nicht stabilisierten Sulfoniummethyllide. Basizität und Nucleophilie sind bei Yliden mit zwei stabilisierenden Gruppen noch weiter herabgesetzt.

II. PROBLEMSTELLUNG

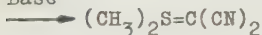
1. Malodinitril (28) und Dimethylsulfoxid (29) kondensieren mit Salzsäure, Thionylchlorid¹⁸⁾ oder Acetanhydrid¹⁹⁾ zum kristallinen Dicyano-dimethylsulfonium-methylid (30):



29

28

Base



30

Gleichung 11

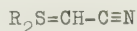
Dieses Ylid zeigt erwartungsgemäß ähnliche Eigenschaften wie das aus Dimethylsulfonium-phenacylid und Benzoesäureanhydrid zugängliche Dibenzoyl-dimethylsulfonium-methylid (25, Gl. 8)²⁰⁾, da hier wie dort eine weitgehende Delokalisierung der für die nucleophile Reaktion verantwortlichen negativen Ladung am Ylidkohlenstoff erfolgt. Der gravierende Reaktivitätsunterschied zwischen diacylstabilisierten und monoacylstabilisierten Sulfoniumyliden läßt im Monocyano-dimethylsulfonium-methylid vergleichsweise zum Dicyano-dialkylsulfonium-methylid (31) ein recht reaktives Ylid erwarten. Es sollte deshalb untersucht werden, auf welchem Wege ein Monocyano-dialkylsulfonium-methylid dargestellt werden kann. Analog sollte das im Gegensatz

18) W.J.Middleton, E.L.Buhle, J.G.McNally u.M.Zanger, J.org.Chem.30, 2384 (1965)

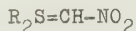
19) A.Hochrainer u.F.Wessely, Mh.Chem.97, 1 (1966)

20) A.W.Johnson u.R.T.Amel, Tetrahedron Letters 8, 819 (1966)

zu dem bekannten Dinitro-dimethylsulfonium-methylid²¹⁾ noch nicht beschriebene Mononitro-dimethylsulfonium-methylid (32) synthetisiert werden.



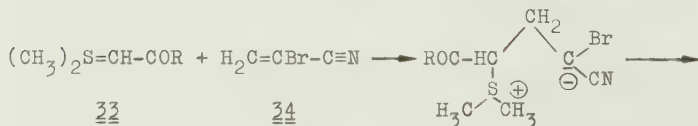
31



32

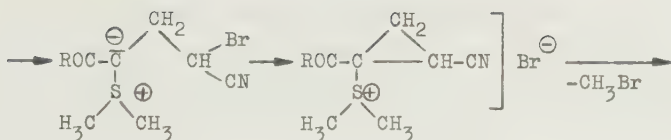
2. Die Reaktivität von Dimethylsulfonium-methylid und Dimethyl-oxosulfonium-methylid ist durch viele Arbeiten belegt¹³⁻¹⁷⁾, ebenso die der carbonylstabilisierten Ylide 17,23,35). Es sollte anhand geeigneter Umsetzungen eine vergleichende Untersuchung zwischen Cyano-dialkylsulfonium-methylid (31) und diesen Yliden durchgeführt werden.

3. Sehr wenig ist über aryl- bzw. alkylmercaptosubstituierte Cyclopropane bekannt. G.B. Payne und M.R. Johnson²²⁾ fanden eher zufällig bei der Umsetzung von 1-Bromacrylnitril (34) mit Äthoxycarbonyl-dimethylsulfonium-methylid (33) in 52%iger Ausbeute ein cis-trans-Gemisch von 2-Cyano-1-äthoxycarbonyl-1-methylmercapto-cyclopropan (35):

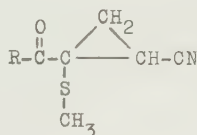


21) A.Hochrainer u.F.Wessely, Mh.Chem.97, 823 (1966)

22) G.B.Payne u.M.R.Johnson, J.org.Chem.33, 3517 (1968)



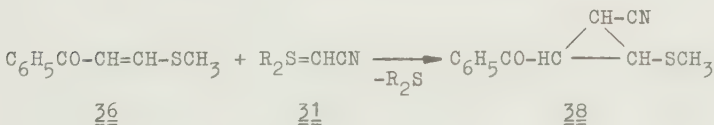
R=C₂H₅O



Gleichung 12

35

Es sollte geprüft werden, ob die Darstellung von Cyclopropylsulfiden (38) durch Einwirkung von Sulfoniumyliden (31) auf aktivierte Vinylthioäther (36) möglich ist:



Gleichung 13

4. J. Gosselck et al.²³⁻²⁷⁾ fanden einen Weg zur Darstellung von Cyclopropanen in der Umsetzung von Vinylsulfoniumsalzen mit den Natriumsalzen CH-acider Verbindungen. In Analogie zu Versuchen von G. Schmidt und J. Gosselck²⁸⁾, die durch Verwendung von Dimethylsulfonium-phenacylid und unsubstituiertem Vinyl-dimethylsulfoniumsalz (37) zu den

23) J. Gosselck, L. Beréss u. H. Schenk, Angew. Chem. 78, 606 (1966)

24) J. Gosselck, H. Ahlbrecht, F. Dost, H. Schenk u. G. Schmidt, Tetrahedron Letters 8, 995 (1968)

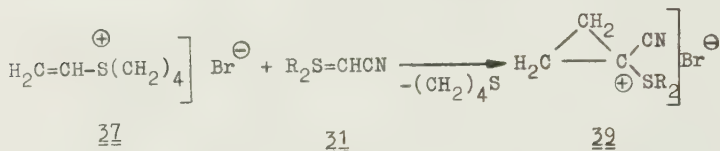
25) J. Gosselck u. G. Schmidt, Angew. Chem. 80, 439 (1968)

26) J. Gosselck u. G. Schmidt, Tetrahedron Letters 31, 2615 (1969)

27) J. Gosselck u. G. Schmidt, Tetrahedron Letters 31, 2623 (1969)

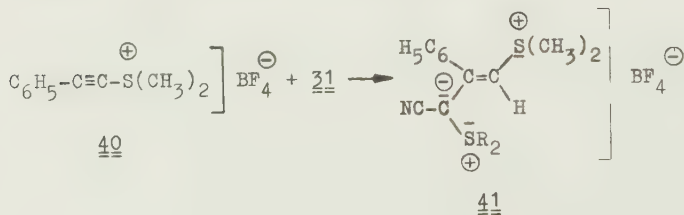
28) G. Schmidt u. J. Gosselck, Tetrahedron Letters 39, 3445 (1969)

bis dahin noch nicht beschriebenen Cyclopropylsulfoniumsalzen gelangten, sollte die Darstellung eines 1-Cyano-cyclopropyl-dialkylsulfoniumsalzes (39) versucht werden:



Gleichung 14

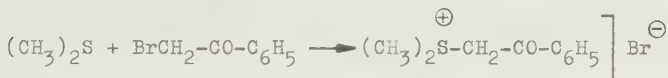
5. Schließlich galt es festzustellen, ob die Einwirkung von Cyano-dialkylsulfonium-methyld (31) auf Phenyläthynyl-dimethylsulfoniumsalz (40) den Weg zu einem vinylogenen Ylidsalz (41) eröffnet:



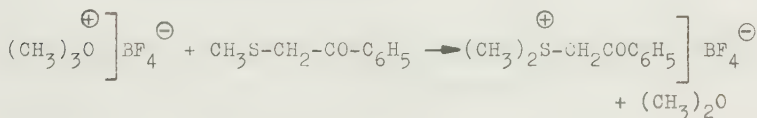
Gleichung 15

III. DARSTELLUNG DER SULFONIUMSALZE

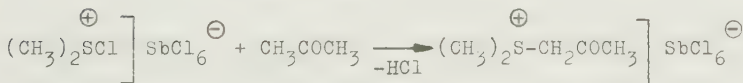
Die allgemeinste Darstellungsmethode acylierter Sulfoniumylide geht von den Acyl-sulfoniumsalzen aus, die man z.B. direkt aus α -halogenierten Carbonylverbindungen und Thioäthern (Gl.16), aus α -Acyl-thioäthern durch S-Alkylierung (Gl.17) sowie aus Chlor-dimethylsulfonium-hexachloroantimonat und CH-aciden Carbonylverbindungen erhält (Gl.18):



Gleichung 16



Gleichung 17



Gleichung 18

Die zur Darstellung von Cyanomethyl-äthyl-alkyl(aryl)-sulfoniumsalzen (43a,b,c) entsprechend Gl. 17 erforderlichen Thioäther ließen sich auf einfache Weise aus Chloracetonitril und den Natriumsalzen der Alkyl- bzw. Arylmercaptane²⁹⁻³¹⁾ gewinnen. Als Alkylierungsmittel wurden

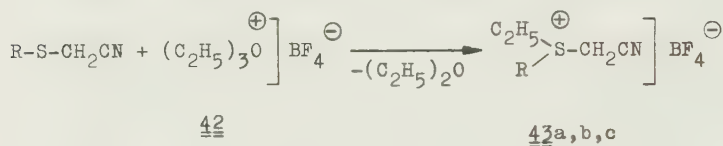
29) S.Hünig u.O.Boes, Liebigs Ann.Chem.597,23 (1953)

30) R.Deijkstra u.H.J.Backer, Recueil Trav.chim.Pays-Bas 73, 569 (1954)

31) A.I.Kiprianow, S.P.Ssytnik u.J.D.Ssytsch, C.1936 II, 1664

Triäthylloxonium-tetrafluoroborat (42)³²⁾, Dimethylsulfat und Methyljodid eingesetzt.

Triäthylloxonium-tetrafluoroborat reagierte in Methylenchlorid glatt zu den erwarteten Cyanomethyl-äthyl-alkyl (aryl)-sulfoniumsalzen (43, Gl. 19), die nach Unkristallisieren aus Alkohol in farblosen Kristallen anfielen (s. Abb. 1):



43a: R=CH₃; b: R=C₂H₅; c: R=C₆H₅

Gleichung 19

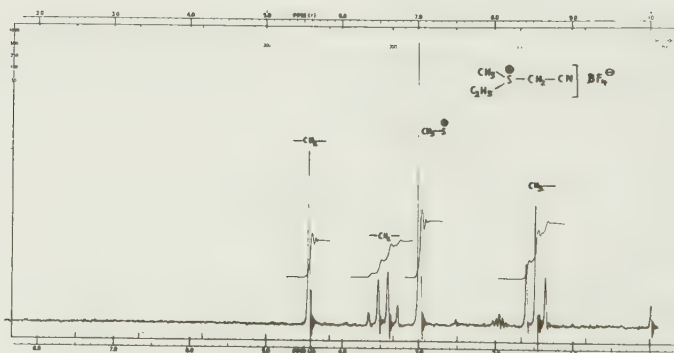
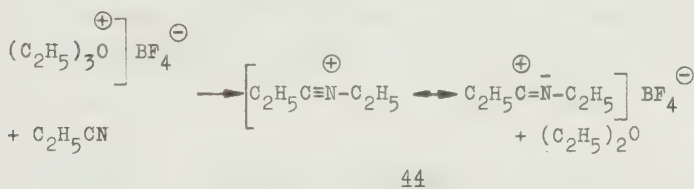


Abb. 1 43a LM: CD₃CN

Trialkyloxoniumsalze zählen zu den stärksten bisher bekannten Alkylierungsmitteln. Die Umsetzungen verlaufen

32) H. Meerwein, G. Hinz, P. Hofmann, E. Kroning u. E. Pfeil, J. prakt. Chem. 147, 257 (1937)

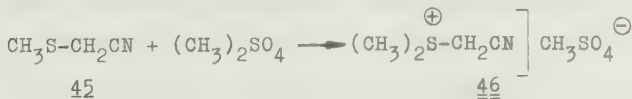
bereits bei niedrigen Temperaturen unter Freisetzung des dem Trialkyloxoniumsalz zugrunde liegenden Äthers. So reagiert z.B. Propionitril mit Triäthyloxonium-tetrafluoroborat zu N-Äthyl-propionitrilium-tetrafluoroborat (44, Gl.20)³³⁾ und Diäthyläther:



Gleichung 20

Konkurrenzprodukte dieser Art entstanden jedoch bei Reaktion Gl.19 nicht. Erwartungsgemäß tritt der weitaus nucleophilere Schwefel zunächst in Reaktion.

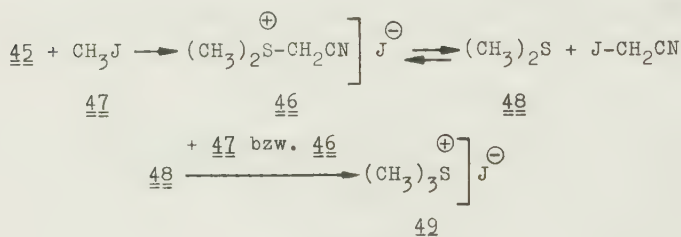
Dimethylsulfat wurde nur zur Alkylierung von Methylmercaptoacetonitril (45) eingesetzt, da die entstehenden Methylsulfate meistens als Öle anfallen und - so auch hier - nur durch Waschen mit Äther, nicht aber durch Umkristallisieren zu reinigen sind. Das Öl wurde in Wasser gelöst, die Verbindung mit wäßriger Pikrinsäurelösung gefällt und nach Umkristallisation aus Methanol eindeutig als Cyanomethyl-dimethylsulfonium-pikrat (46, Gl.21) identifiziert:



Gleichung 21

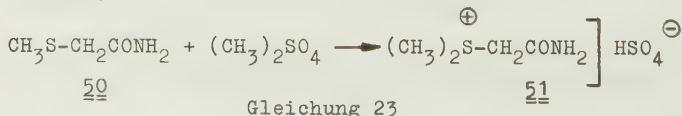
33) H.Meerwein, P.Laasch, R.Mersch u. J.Spille, Chem.Ber.89, 269 (1950)

Bei der Umsetzung von 45 mit überschüssigem Methyljodid (47) entstand nach zwei Tagen bei Raumtemperatur und vier Stunden bei Rückflußtemperatur Trimethylsulfoniumjodid (49). Wahrscheinlich erfolgte eine nucleophile Substitution von 46 durch das stark nucleophile Jodanion und anschließend eine Alkylierung des nucleofug ausgetretenen Dimethylsulfids (48) durch Methyljodid bzw. durch 46 unter Entalkylierung:



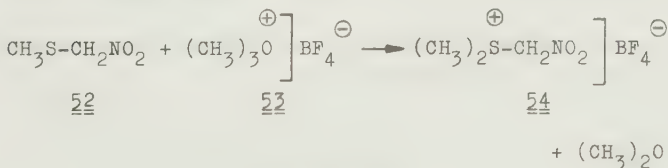
Gleichung 22

Bei der Destillation des zu alkylierenden Methylmercaptoacetonitrils blieb in einigen Fällen ein farbloser Rückstand, der beim Abkühlen kristallisierte und sich als Methylmercaptoacetamid (50) erwies. Diese Verbindung ist nach S. Hünig und O. Boes²⁹⁾ auch direkt aus Chloracetamid und Natriummethylmercaptid zu gewinnen. Versetzt man 50 mit überschüssigem Dimethylsulfat und läßt das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur zwei Tage stehen, so fällt nach dem Versetzen mit Äther eine feste farblose Substanz an, der nach NMR-Spektrum und CH-Analyse die Formel 51 zukommt:



Zur Identifizierung wurde aus Wasser ein Pikrylsulfonat gefällt und das NMR-Spektrum aufgenommen; es lag Carbamoylmethyl-dimethylsulfonium-pikrylsulfonat vor. Die Chemie dieser Verbindung wurde noch nicht untersucht.

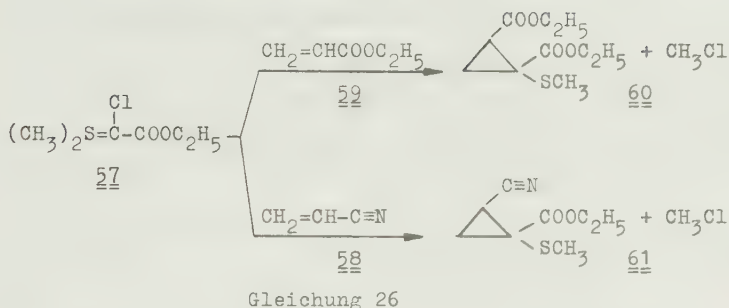
Die Darstellung eines anderen Sulfoniumsalzes, des Nitromethyl-dimethylsulfonium-tetrafluoroborats (54), gestaltete sich schwieriger, da die Ausgangsverbindung Methylmercaptomitromethan (52)²⁹⁾ in nur 18% Ausbeute anfiel, zusätzlich noch leicht zersetzlich war und roh weiterverarbeitet, d.h. alkyliert werden mußte. In Anbetracht der stark elektronenanziehenden Wirkung der Nitrogruppe und der daraus resultierenden Elektronenverarmung des Schwefels wurde auch hier Trialkyloxoniumsalz (53) als stark alkylierendes Agens eingesetzt:



Gleichung 24

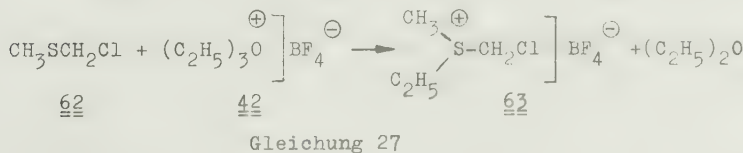
Nach 24 Stunden Reaktionszeit wurde etwas absoluter Alkohol zum Reaktionsgemisch hinzugegeben, um nicht umgesetztes, überschüssiges 53 zu zerstören und anschließend ein stark hygroskopisches, farbloses Salz isoliert, das zur Identifizierung als Pikrat gefällt wurde. Diese Verbindung zeigt für die Methylengruppe im NMR-Spektrum kein scharfes Singulett wie z.B. 46, sondern bei $\delta=6,53$ ppm

Cyclopropylsulfiden (60,61):



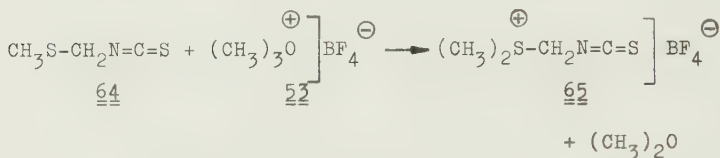
Ein nichtstabilisiertes α -Halogen-dialkylsulfonium-methy-
lid sollte zwar instabil, andererseits aber auch außeror-
dentlich reaktiv sein. Das diesem Ylid zugrunde liegende
Chlormethyl-dialkylsulfoniumsalz (63) ließ sich auf ein-
fache Weise nach Gl.17, S.13, synthetisieren.

Nach H. Böhme ³⁶⁾ aus Chlor und Dimethylsulfid gewonnenes
Chlormethyl-methyl-sulfid (62) wurde in Methylenchlorid
mit Triäthylxoniumsalz versetzt. Nach wenigen Minuten
schon folgte eine Phasentrennung der Lösung, und es konn-
te nach Versetzen mit Äther ein "flüssiges" Salz isoliert
werden. Für Identifizierungszwecke wurde ein Pikrat und
ein Tetraphenylborat gefällt. Die Analysenergebnisse sind
eindeutig:



36) H.Böhme, H.Fischer u.R.Frank, Liebigs Ann.Chem. 563,
54 (1949)

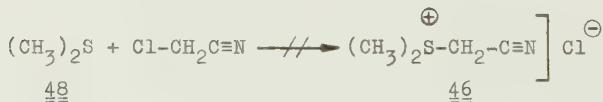
Ein weiteres neues Sulfoniumsalz, dessen Chemie noch nicht erforscht ist, ist das Isothiocyanatomethyl-dimethylsulfonium-tetrafluoroborat (65). Es ließ sich durch Alkylierung des Methylmercaptosenöls (64)³⁶⁾ mit Trimethyloxonium-tetrafluoroborat (53) erhalten:



Gleichung 28

Bei Verwendung von Triäthyloxoniumsalz wurde keine einheitliche salzartige Verbindung isoliert und deshalb auf eine Aufarbeitung des flüssigen, unangenehm riechenden Gemisches verzichtet.

Versuche, Cyanomethyl-dimethylsulfoniumsalz (46) nach Gl.16, S.13, zu erhalten, schlugen fehl:



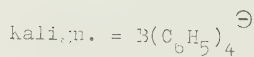
Stattdessen wurde Trimethylsulfonium-chlorid gefunden. Offensichtlich ist 46 entstanden, wirkte jedoch gegenüber dem stark nucleophilen Dimethylsulfid als Alkylierungsmittel und wurde dabei entalkyliert.

Tabelle 1

Verbindungen der Struktur $R^1 R^2 \overset{\oplus}{S}-CH_2-R^3 \overset{\ominus}{X}$

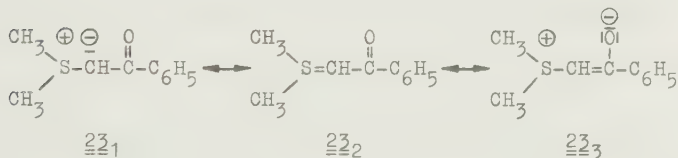
R^1	R^2	R^3	X	Fp. °	NMR-Daten: δ -Werte in ppm i. Standard: TMS
CH_3	C_2H_5	CN	BF_4	87	60MHz, CD_3CN : 1,49(t, J=7,5Hz, 3H); 3,0(s, 3H); 3,44(q, J=7,5Hz, 2H); 4,45(s, 2H)
C_2H_5	C_2H_5	CN	BF_4	65	60MHz, Aceton- d_6 : 1,67 (t, J=7,5Hz, 6H); 3,83(q, J=7,5Hz, 4H); 4,96 (s, 2H)
C_6H_5	C_2H_5	CN	BF_4	52	100MHz, CD_3CN : 1,42(t, J=7,5Hz, 3H); 3,94(q, J=7,5Hz, 2H); 4,78 (s, 2H); 8,18-7,77(m, 5H)
CH_3	CH_3	CN	Pikr.	125	60MHz, CD_3CN : 3,08(s, 6H); 4,7 (s, 2H); 8,63(s, 2H)
CH_3	C_2H_5	CN	Pikr.	113	—
CH_3	CH_3	NCS	BF_4	115	60MHz, CD_3CN : 3,06(s, 6H); 4,91(s, 2H)
C_2H_5	C_2H_5	CN	Pikr.	99-100	60MHz, CD_3CN : 1,72(t, J=7,5Hz, 6H); 3,95(q, J=7,5Hz, 4H); 5,34(s, 2H); 10,6(s, 2H)
C_6H_5	C_2H_5	CN	Pikr.	132	60MHz, $DMSO-d_6$: 1,42(t, J=7,5Hz, 3H); 4,13(q, J=7,5Hz, 2H); 5,48 (s, 2H); 8,5-7,97(m, 5H); 8,8 (s, 2H)
CH_3	CH_3	NO_2	Pikr.	126	60MHz, CD_3CN : 3,21(s, 6H); 6,53(m, 2H); 8,83(s, 2H)
CH_3	CH_3	$CONH_2$	Pikr.s.	200	60MHz, $DMSO-d_6$: 2,93(s, 6H); 4,45(s, 2H); 7,91(m, 1H); 8,17 (m, 1H); 8,99(s, 2H)
CH_3	CH_3	$CONH_2$	HSO_4	110	60MHz, $DMSO-d_6$: 2,98(s, 6H); 4,53(s, 2H); 7,87(m, 1H); 8,22 (m, 1H); 9,56(s, 1H)

R ¹	R ²	R ³	X [⊖]	Fp ⁰	NMR-Daten: δ-Werte in ppm i. Standard: TMS
CH ₃	C ₂ H ₅	Cl	Pikr.	139	60MHz, CD ₃ CN: 1,49(t, J=7,5Hz, 3H); 3,02(s, 3H); 3,53(q, J=7,5Hz, 2H); 5,48(s, 2H); 8,8(s, 2H)
CH ₃	CH ₃	Cl	Kalign.	213	—

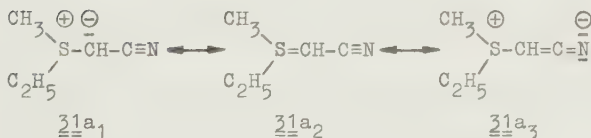


IV. DARSTELLUNG DER SULFONIUMYLIDE

Cyano-methyl-äthyl-sulfonium-methylid (31a) hat analog dem Benzoyl-dimethylsulfonium-methylid (Gl.29) die in Gl. 30 dargestellten Möglichkeiten zur Mesomeriestabilisierung:



Gleichung 29



Gleichung 30

Die Grenzstrukturen 22₂ und 31a₂ beschreiben eine "Überlappung" des aufgefüllten 2p-Orbitals des Kohlenstoffs mit dem freien 3d-Orbital des Schwefels. Diese d_x-p_π-Überlappung hat viele Forscher zu Berechnungen angeregt³⁷⁻⁴⁰). Es besteht jedoch noch keine Einigkeit in der theoretischen Deutung, obwohl an der Möglichkeit des Schwefels, seine freien d-Orbitale für Bindungszwecke zur Verfügung zu

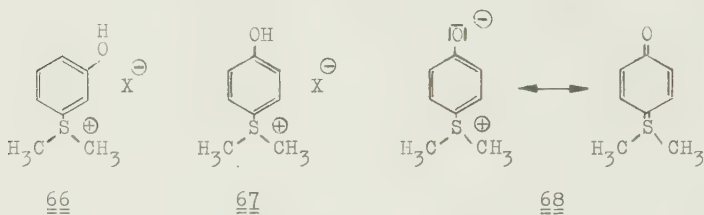
37) D.P.Craig, A.Maccoll, R.S.Nyholm, L.E.Orgel u. L.E.Sutton, J.chem.Soc. (London) 332 (1954)

38) D.P.Craig u. E.A.Magnusson, J.chem.Soc. (London) 4895 (1956)

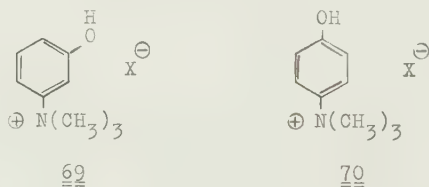
39) G.Cilento, Chem.Reviews 60, 147 (1960)

40) A.W.Johnson, "Ylid-Chemistry", 1.Aufl., S.304ff., Academic Press, New York u.London, 1966

stellen, keine Zweifel bestehen. Überzeugender sind experimentelle Befunde zu diesem Problem. F.G. Bordwell und P.S. Boutan^{41,42)} zeigten z.B., daß m-Hydroxyphenyl-dimethylsulfoniumsalz (66) bei weitem weniger acid ist als das para-Isomere (67). Diese stärkere Acidität der para-Verbindung kann der Stabilisierung des Betainsystems (68) durch Mesomerie und damit einer $d\pi$ - $p\pi$ -Überlappung zugeschrieben werden. 66 besitzt diese Möglichkeit nicht.



Die entsprechenden Trimetnylammoniumderivate des Phenols zeigen umgekehrtes Verhalten. 69 ist stärker sauer als 70.

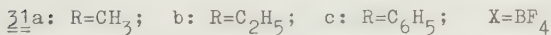
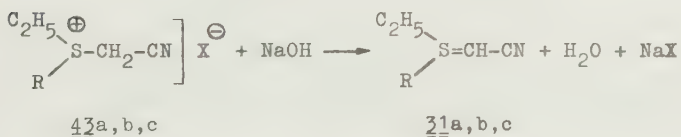


Bei 66, 69 und 70 ist keine Konjugation möglich, allein induktive Effekte sind für das stärker oder schwächer acide Verhalten der Verbindungen verantwortlich.

41) F.G. Bordwell u. P.S. Boutan, J. Amer. chem. Soc. 78, 87 (1956)

42) F.G. Bordwell u. P.S. Boutan, J. Amer. chem. Soc. 78, 854 (1956)

Es ist also durchaus sinnvoll, Cyano-sulfonium-methylide (31) durch die in Gl. 30 angegebenen mesomeren Grenzstrukturen zu beschreiben. Die Synthese dieser Ylide gestaltete sich recht einfach. Zu einem auf 0° abgekühlten Gemisch aus 2n-Natronlauge und Chloroform wurde das Sulfoniumsalz (43) gegeben und ungefähr eine Stunde reagieren lassen. Hierbei diente die wäßrige Natronlauge als Lösungsmittel für das Salz und als Protonenacceptor, Chloroform als Lösungsmittel für das Ylid. Durch die Wahl dieser beiden ineinander unlöslichen Reaktionsmedien konnte eine Ausbeutenminderung durch Verseifung der hydrolyseempfindlichen Cyanidgruppe verhindert werden, da das in Chloroform lösliche Ylid (31) der Natronlauge sofort entzogen wurde. Die erwarteten Ylide (31a,b,c) ließen sich aus der isolierten, getrockneten chloroformischen Lösung in über 80% Ausbeute gewinnen (Abb.2):



Gleichung 31

Es sind farblose Öle - bei Raumtemperatur unterschiedlich haltbar -, die im Gefrierschrank (Temperatur = -20°) kristallisieren und dort unbeschränkt aufbewahrt werden können. Im IR-Spektrum ist eine Verschiebung der

Nitrilbande von 2235 cm^{-1} (Salz) nach 2130 cm^{-1} (Ylid) zu niederen Frequenzen und eine Verbreiterung des Peaks zu beobachten, die charakteristisch für solche Strukturen ist. Die NMR-Spektren zeigen eine deutliche Verschiebung aller Protonen nach höherem Feld (s.Tab.2) im Vergleich zu den Salzen. Das ist nicht überraschend, denn das Anwachsen der Elektronendichte (besonders am carbanionischen Ylidkohlenstoff) bei der Transformierung von Salz in Ylid bewirkt ein begleitendes Abschirmen aller Protonen.

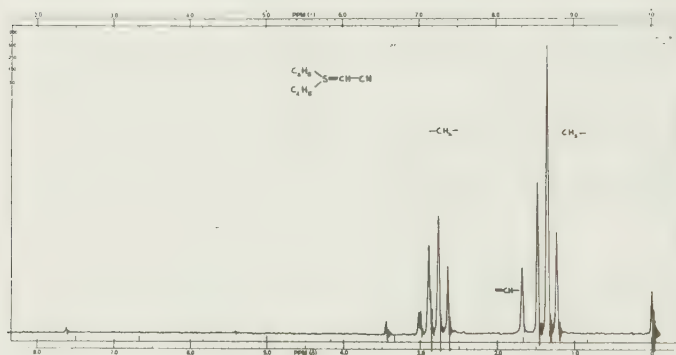
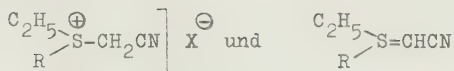


Abb. 2

31 b

LM: CDCl_3

Tabelle 2



NMR-Daten: δ -Werte in ppm, innerer Standard: TMS,
Lösungsmittel der Salze: Aceton- d_6 ,
Acetonitril- d_3 oder Dimethylsulfoxid- d_6 ,
bei den Yliden: Chloroform- d_1

R CH_3 (LM: Acetonitril- d_3)

	C_2H_5	CH_3	$-\text{CH}_2-$ bzw. $=\text{CH}-$
Salz (BF_4^-)	1,49(t, 3H) 3,44(q, 4H)	3,0(s, 3H)	4,45(s, 2H)
Ylid	1,34(t, 3H) 2,89(q, 4H)	2,66(s, 3H)	1,89(s, 1H)

R C_6H_5 (LM: Dimethylsulfoxid- d_6)

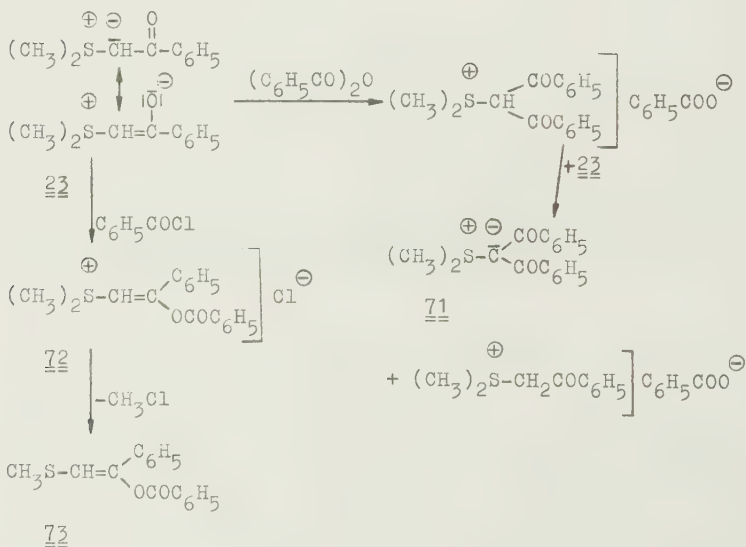
	C_2H_5	C_6H_5	$-\text{CH}_2-$ bzw. $=\text{CH}-$
Salz (Pikrat)	1,42(t, 3H) 4,13(q, 2H)	8,5-8,0 (m, 5H)	5,48(s, 2H)
Ylid	1,05(t, 3H) 3,2 (q, 2H)	7,7-7,3 (m, 5H)	2,05(s, 1H)

R C_2H_5 (LM: Aceton- d_6)

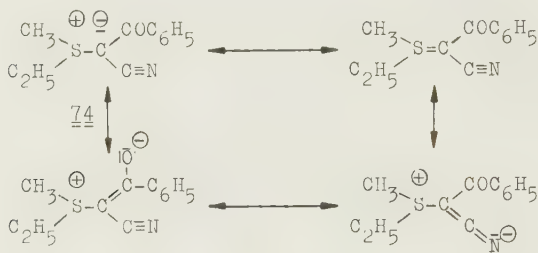
	C_2H_5	$-\text{CH}_2-$ bzw. $=\text{CH}-$
Salz (BF_4^-)	1,67(t, 6H) 3,83(q, 4H)	4,96(s, 2H)
Ylid	1,34(t, 6H) 2,82(q, 4H)	1,68(s, 1H)

V. ACYLIERUNGSREAKTIONEN

a. A.W. Johnson und R.T. Amel⁴³⁾ haben Acylierungsreaktionen am acylstabilisierten Dimethylsulfonium-phenacylid (23) studiert. Die Nucleophile der Verbindung ist genügend groß, um sowohl mit Benzoesäureanhydrid als auch mit Benzoylchlorid zu reagieren. Sie fanden, wie auch schon F. Kröhnke et al.^{4,44)} bei Pyridinium-phenacyliden und P.A. Chopard et al.⁴⁵⁾ bei Phosphonium-phenacyliden feststellten, daß Anhydride zu C-Acylierungsprodukten (71) und Säurechloride zu O-Acylierungsprodukten (72) reagierten, die sich durch Abgabe von Methylchlorid zu 73 stabilisierten:

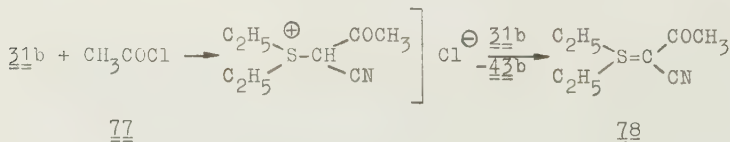


Es handelt sich in beiden Fällen um kristalline, haltbare Verbindungen, die einer weiteren Acylierung am Ylid-kohlenstoff nicht mehr zugänglich sind. Aus Gleichung 35 wird deutlich, wie weitgehend die negative Ladung über das ganze System delokalisiert ist:



Gleichung 35

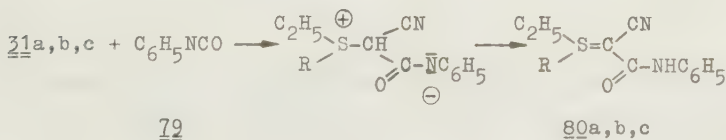
Acetylchlorid (70) reagierte weniger glatt. Es wurde ein bräunliches Öl isoliert, das nicht kristallin wurde und nur durch Destillation im Feinvakuum gereinigt werden konnte. Es war zu erwarten, daß bei dieser Prozedur leichte Zersetzungserscheinungen auftreten würden, dennoch konnte das erhaltene gelblich bräunliche Öl aufgrund von Analyse und Spektrum als leicht verunreinigtes Cyanoacetyl-diäthylsulfonium-methyld (78) identifiziert werden:



Gleichung 36

Im NMR-Spektrum, aufgenommen in Tetrachlorkohlenstoff, ist eine deutliche, temperaturunabhängige Aufspaltung der Methylenprotonen der Diäthylsulfoniumgruppe zu zwei Quartetts und eine weniger deutliche weitere Aufspaltung dieser beiden in jeweils nochmals zwei Quadrupletts zu beobachten. Die Methylprotonen erscheinen als klares Triplett. Dieser Effekt soll an einem der folgenden Umsetzungsprodukte diskutiert werden.

b. Analog den Säurechloriden und -anhydriden reagieren auch andere Acylierungsmittel mit 31a,b,c. Phenylisocyanat (74) setzt sich glatt mit Cyano-äthyl-alkyl(aryl)-sulfonium-methylid (31a,b,c) um zu neuen Cyano-N-phenyl-carbamoyl-äthyl-alkyl(aryl)-methyliden (80a,b,c):



80a: R=CH₃, b: R=C₂H₅, c: R=C₆H₅

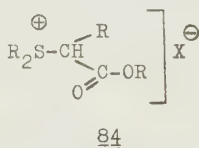
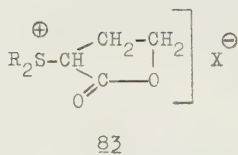
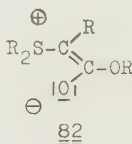
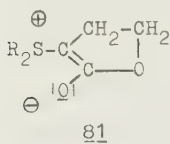
Gleichung 37

Dem nucleophilen Angriff des Ylids 31 am positivierten Kohlenstoff des Isocyanats (74) folgt Umylidierung (Protonenwanderung) und Stabilisierung zu den neuen 1 : 1 -Addukten 80a,b,c.

H. Nozaki et al.⁴⁷⁾ haben aus den in den gleichen

47) H.Nozaki u.D.Tunemoto, Tetrahedron 23, 545 (1967)

Größenordnungen auftretenden Verschiebungen der Carbonyl-
absorptionen der Ylide (81 u. 82) im Vergleich zu den Sal-
zen (83 u. 84) geschlossen, daß nicht nur die lactonähnli-
chen Ylide des Typs 81, sondern auch die offenkettigen
Ylide des Typs 82 eine cis-Konfiguration in bezug auf
Sulfoniumgruppe und negativierten Sauerstoff besitzen:



Diesem Strukturvorschlag ist das Formelbild der in dieser Arbeit beschriebenen dem obigen Typ ähnlichen Ylide zugrunde gelegt.

Die NMR-Spektren der Verbindungen 80a, b, c wiesen zum Teil komplizierte Aufspaltungsmuster auf. Verbindung 80a wurde in Deuteriodimethylsulfoxid vermessen und zeigte ein klares Bild: neben den fünf aromatischen Protonen wurde ein Methylsingulett bei $\delta = 2,85$ ppm, ein Methyltriplett bei $\delta = 1,25$ ppm ($J = 7,5$ Hz), ein Methylenquadruplett bei $\delta = 3,22$ ppm ($J = 7,5$ Hz) und ein Amidproton bei $\delta = 8,75$ ppm beobachtet. Ein weiterer Strukturbeweis für 80a waren die Amid-, Cyanid- und Carbonylabsorptionen bei 3300 cm^{-1} , 2150 cm^{-1}

und 1630 cm^{-1} im IR-Spektrum.

Schwieriger war die Diskussion der in Deuterochloroform gemessenen NMR-Spektren der Verbindungen 80b und 80c. Es wurde zwar in beiden Fällen neben den aromatischen Protonen ein scharfes Methyltriplett gefunden, jedoch spalteten die dazugehörigen Methylenprotonen in je vier Quartetts auf. Die graphische Analyse ergab in beiden Fällen ABX_3 -Spektren für die Äthylgruppen; den Methylenprotonen wurden in erster Näherung sechzehn Linien zugeordnet. Folgende Kopplungskonstanten und chemische Verschiebungen wurden für die interessierenden Methylengruppen auf graphischem Wege erhalten (Abb.3):

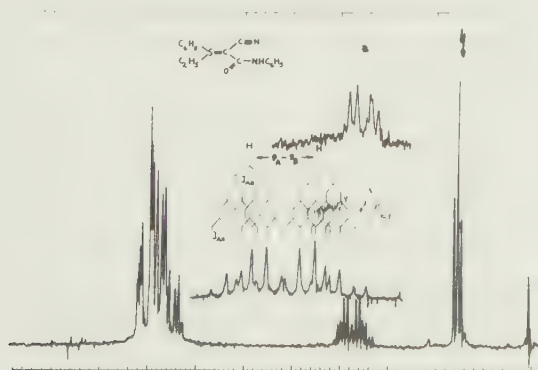


Abb. 3 80c LM: $CDCl_3$

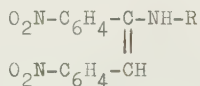
80b, aufgenommen mit 60 MHz in $CDCl_3$: $J_{AB}=12,3\text{Hz}$;

$$J_{AX}=J_{BX}=7,5\text{Hz}; \nu_A-\nu_B=29\text{Hz}$$

80c, aufgenommen mit 100 MHz in $CDCl_3$: $J_{AB}=13\text{Hz}$;

$$J_{AX}=J_{BX}=7,5\text{Hz}; \nu_A-\nu_B=35,7\text{Hz}$$

Außerdem war das Amidproton im erwarteten Bereich nicht aufzufinden, obwohl im IR-Spektrum in allen drei Fällen intensive NH-Valenzschwingungen bei 3300 cm^{-1} auftraten. Es lagen offensichtlich Lösungsmiteleinflüsse vor. Das im Vergleich zum Chloroform zur Bildung von starken Wasserstoffbrücken befähigte Dimethylsulfoxid vermag die NH-Bande nach tieferen Feldstärken zu verschieben. Demnach könnte die NH-Absorption bei den Messungen in Deuteriochloroform im Bereich der aromatischen Protonen liegen. R.D. Kalas⁴⁸⁾ vermaß im Rahmen einer Diplomarbeit NMR-spektroskopisch Lösungsmiteleinflüsse auf die chemischen Verschiebungen von NH-Protonen der Enamine folgender Struktur (83):



R=Alkyl

83

Die Verschiebungen sind beachtlich.

Lösungsmittel	Bandenlage (δ -Werte in ppm, i.St.:TMS)
Dimethylsulfoxid	6,5
Benzonitril	4,7
Chloroform	4,0
Benzol	2,8

Eine aufgrund dieser Erkenntnisse durchgeführte Messung

48) R.D.Kalas, Diplomarbeit, Universität Gießen, 1970

an 80b in Deuterodimethylsulfoxid bestätigte die Vermutung, daß das NH-Proton im aromatischen Multiplett untergegangen war, denn bei $\delta = 8,65$ ppm wurde nun eine NH-Absorption (Integration: 1H) nachgewiesen.

Die Aufspaltung der Methylenprotonen der Verbindungen 80b und 80c in jeweils vier Quartetts läßt sich durch die Annahme der magnetischen Nichtäquivalenz beider Methylenwasserstoffe erklären. Kriterien dafür sind einmal behinderte Rotation - etwa durch Einbau der Methylengruppe in ein Ringsystem oder durch sterische Einflüsse - , zum anderen die Nachbarschaft zu einem asymmetrischen Zentrum. So zeigen z.B. die beiden Methylenprotonen des Acetaldehyd-diäthylacetals eine unterschiedliche chemische Verschiebung und spalten in ein AB-Signal auf^{49,50}). Durch Kopplung mit den Methylprotonen spaltet jede Linie noch einmal in ein Quadruplett auf.

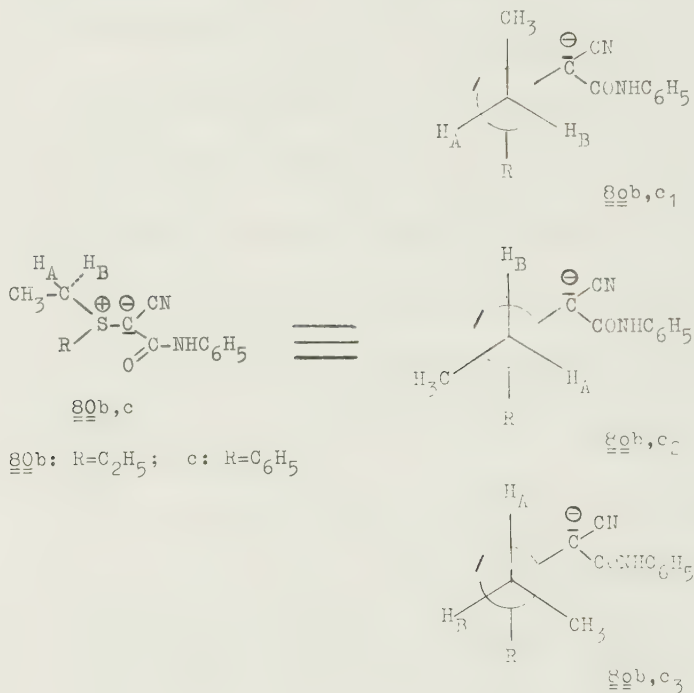
Einen tieferen Einblick in die räumlichen und elektronischen Verhältnisse der Verbindungen 80b und 80c geben die Newmanschen Projektionsformeln. Projektionsachse ist die Kernverbindungsline Methylenkohlenstoff-Sulfoniumschwefel ($-\overset{\oplus}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{S}-$) (s. Formelbild 80b,c, S.36).

Diese drei Rotationsisomeren (80b,c₁, 80b,c₂, 80b,c₃) haben unterschiedliche Energieinhalte und liegen daher im Gleichgewicht in unterschiedlicher Konzentration vor. Selbst bei rascher gegenseitiger Umwandlung der Isomeren

49) F.Kaplan u.J.D.Roberts, J.Amer.chem.Soc. 83, 4606 (1961)

50) J.A.Elvidge u.R.G.Foster, J.chem.Soc. (London) 981 (1964)

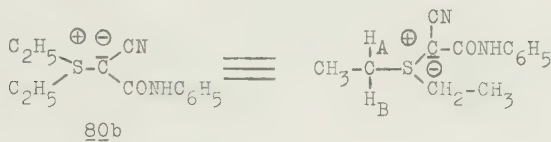
ist die mittlere Abschirmung der beiden Methylenprotonen verschieden⁵¹⁾.



Die Nichtäquivalenz der Methylenprotonen in Nachbarschaft zu einem Sulfoniumschwefel kann also einmal begründet werden durch behinderte Rotation und Vorliegen von Rotationsisomeren, zum anderen durch eine "innere" Asymmetrie; denn in $\underline{\underline{80b}}$ ist der Sulfoniumschwefel zwar kein Chiralitätszentrum, für die Methylenprotonen H_A und H_B der einen

51) H.S.Gutowsky, J.chem.Physics 37, 2196 (1962)

(oder der anderen) Äthylgruppe jedoch ist der Molekülrest asymmetrisch:

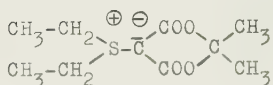


Die Größe der chemischen Verschiebungen hängt von der Anisotropie der asymmetrischen Gruppen ab sowie von den verschiedenen Rotationsisomeren (80b, c₃ wird z.B. wegen seiner sterisch ungünstigen Struktur kaum zur Signalverschiebung beitragen) und ändert sich oft bei Wechsel des Lösungsmittels^{52,56}). Deshalb überraschte nicht, daß das in Deuterodimethylsulfoxid aufgenommene Vergleichsspektrum der Verbindung 80b keine Aufspaltung mehr zeigte, sondern nur noch ein Quadruplett für die Methylengruppe aufwies (s.Tab.3, S.39).

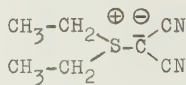
Um die dem Aufspaltungsbild der Methylengruppe (80c, Abb.3) zugrunde liegenden AB-Signale zu verdeutlichen, wurde ein Doppelresonanzexperiment durchgeführt. Eingestrahlt wurde mit einer Frequenz, die auf die Methylprotonen eingestellt war. Die Spinentkopplung gelang jedoch nur näherungsweise. Immerhin sind zwei Dubletts zu beobachten, die allerdings durch starkes Rauschen und durch wenige nicht zu unterdrückende Absorptionen (möglicherweise wurde die genaue Entkopplungsfrequenz nicht gefunden) nicht sehr deutlich auftreten.

52) G.M.Whitesides, J.J.Gocki, D.Holtz, R.Steinberg u. J.D.Roberts, J.Amer.chem.Soc. 87, 1058 (1965)

A. Hochrainer und W. Silhan⁵³⁾ berichten in einer kurzen Mitteilung über NMR-Messungen an den Yliden 84 und 85:



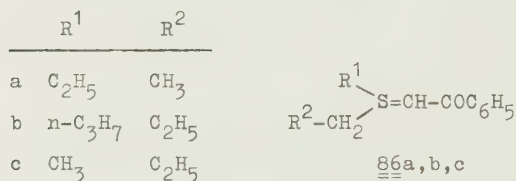
84



85

Die Tatsache, daß die Verbindung 84 ein ABX₃-Spektrum ergibt, während 85 wie auch z.B. Diäthylsulfoxid⁵⁴⁾ magnetische Äquivalenz der Methylenprotonen zeigt, führen sie auf eine sterische Hinderung durch die Carbonylsauerstoffe zurück.

Ähnliche Systeme studierten A.F. Cook und J.G. Moffat⁵⁵⁾. Die Aufspaltungsbilder und chemischen Verschiebungen einiger am Sulfoniumschwefel unterschiedlich substituierter Sulfonium-phenacylide (86) untersuchte K.W. Ratts⁵⁶⁾:



86a, b, c

Er fand sehr hohe chemische Verschiebungen von 56 - 65 Hz ($\nu_A - \nu_B$) und Kopplungskonstanten von 12 Hz (J_{AB}) und

53) A. Hochrainer u. W. Silhan, Mh. Chem. 97, 1477 (1966)

54) K. Mislow, Mark M. Green, P. Laur, J. T. Melillo, T. Simmons u. A. L. Ternay jr., J. Amer. chem. Soc. 87, 1958 (1965)

55) A. F. Cook u. J. G. Moffat, J. Amer. chem. Soc. 90, 740 (1968)

56) K. W. Ratts, Tetrahedron Letters 39, 4707 (1966)

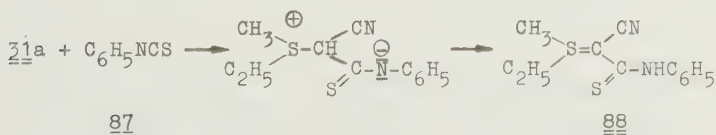
7 Hz ($J_{AX}=J_{BX}$) - Lösungsmittel: $CDCl_3$. NMR-Messungen an 86a in verschiedenen Lösungsmitteln ergaben eine deutliche Abnahme der magnetischen Nichtäquivalenz der geminalen Protonen mit steigender Lösungsmittelpolarität:

Tabelle 3 ⁵⁶⁾

Lösungsmittel	$\nu_A - \nu_B$ (Hz)	Dielektrizitätskonstante
Benzol	90	2,28
Chloroform	60	5,05
Aceton	50	21,5
Acetonitril	37	38,8
Dimethylsulfoxid	33	48,9

Diese Befunde bestätigen noch einmal die Richtigkeit der angenommenen Strukturen 80a,b,c und stehen im Einklang mit den an ihnen beobachteten Lösungsmittelleffekten.

Als letztes Acylierungsmittel in dieser Reihe wurde das im Vergleich zu Phenylisocyanat sehr viel reaktionsträgere Phenylsenföhl (87) mit 31a umgesetzt (Gl.38). In einer glatten Reaktion fiel als gelbes kristallines Pulver Cyano-N-phenylthiocarbamoyl-methyl-äthyl-sulfonium-methylid (88) aus:



Gleichung 38

Tabelle 4

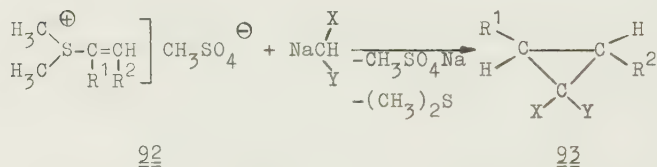
Verbindungen der Struktur:
$$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{R}^1 \end{array} \text{S} = \text{C} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{CN} \\ \text{R}^2 \end{array}$$

R^1	R^2	NMR-Daten: δ -Werte in ppm, i. Standard: TMS
CH_3	COC_6H_5	60MHz, CDCl_3 : 1,37(t, $J=7,5\text{Hz}$, 3H); 2,82(s, 3H); 3,31(q, $J=7,5\text{Hz}$, 2H); 8,1-7,5(m, 5H)
C_2H_5	COCH_3	60MHz, CCl_4 : 1,38(t, $J=7,5\text{Hz}$, 6H); 2,15(s, 3H); 3,3 u. 3,36(2q, $J=7,5\text{Hz}$, 4H)
CH_3	CONHC_6H_5	60MHz, $\text{DMSO}-d_6$: 1,25(t, $J=7,5\text{Hz}$, 3H); 2,85 (s, 3H); 3,22(q, $J=7,5\text{Hz}$, 2H); 7,8-6,9(m, 5H); 8,75(s, 1H)
C_2H_5	CONHC_6H_5	60MHz, CDCl_3 : 1,35(t, $J_{\text{AX}}=J_{\text{BX}}=7,5\text{Hz}$, 6H); 2,83 u. 3,04(2q, $J_{\text{AX}}=J_{\text{BX}}=7,5\text{Hz}$, $J_{\text{AB}}=12,3\text{Hz}$, 2H); 3,36 u. 3,56(2q, $J_{\text{AX}}=J_{\text{BX}}=7,5\text{Hz}$, $J_{\text{AB}}=12,3\text{Hz}$, 2H); $\nu_{\text{A}}=3,44$ ppm, $\nu_{\text{B}}=2,957$ ppm, $\nu_{\text{A}}-\nu_{\text{B}}=29\text{Hz}$; 7,56-6,97(m)
C_2H_5	CONHC_6H_5	60MHz, $\text{DMSO}-d_6$: 1,24(t, $J=7,5\text{Hz}$, 6H); 3,17 (q, $J=7,5\text{Hz}$, 4H); 7,7-6,74(m, 5H); 8,65(s, 1H)
C_6H_5	CONHC_6H_5	100MHz, CDCl_3 : 1,48(t, $J=7,7\text{Hz}$, 3H); 3,42 u. 3,55(2q, $J_{\text{AX}}=J_{\text{BX}}=7,7\text{Hz}$, $J_{\text{AB}}=13\text{Hz}$, 1H); 3,8 u. 3,93(2q, $J_{\text{AX}}=J_{\text{BX}}=7,7\text{Hz}$, $J_{\text{AB}}=13\text{Hz}$, 1H); $\nu_{\text{A}}=3,85\text{ppm}$, $\nu_{\text{B}}=3,50\text{ppm}$, $\nu_{\text{A}}-\nu_{\text{B}}=35,7\text{Hz}$; 8,16-7,2(m)
CH_3	CSNHC_6H_5	60MHz, CDCl_3 : 1,37(t, $J=7,5\text{Hz}$, 3H); 2,7(s, 3H); 3,17(q, $J=7,5\text{Hz}$, 2H); 7,77-7,23(m, 5H); 8,42(s, 1H)

VI. UMSETZUNGEN POLARER DOPPELBINDUNGSSYSTEME

ZU SUBSTITUIERTEN CYCLOPROPANEN

a. J. Gosselck et al.^{23,24,25,58)} haben in mehreren Veröffentlichungen über die Darstellung von verschiedenen substituierten Cyclopropanen berichtet, die über Sulfoniumverbindungen zugänglich sind. Disubstituierte Vinylsulfoniumsalze (92), so fanden sie²³⁾, reagierten mit den Natriumsalzen CH-acider Verbindungen in absolut äthanolischer Lösung zu 1,2,3,3-tetrasubstituierten Cyclopropanen. Unter Abspaltung von Dimethylsulfid entstanden stereospezifisch die H¹-H²-trans-Isomeren (93)²⁴⁾:



R¹=Phenyl, substituiertes Phenyl; R²= Phenyl, Äthoxycarbonyl

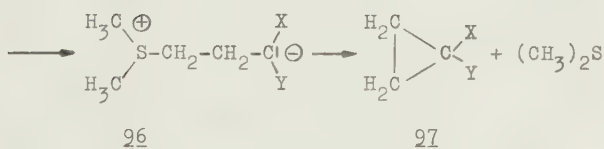
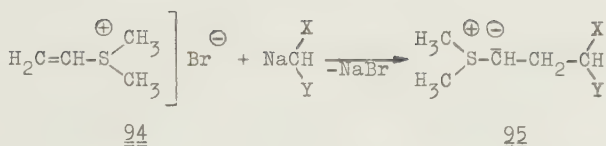
X, Y=elektronenanziehende Substituenten

Gleichung 40

G. Schmidt⁵⁹⁾ übertrug diese Reaktion auf das unsubstituierte Vinyl-dimethylsulfoniumsalz (94) und gelangte zu 1,1-disubstituierten Cyclopropanen. Für die Ringbildung schlug er folgenden Mechanismus vor:

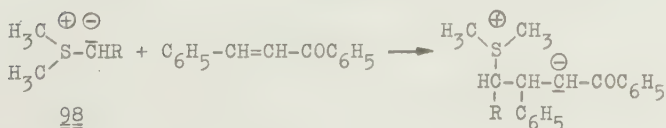
58) F.Dost, Diplomarbeit, Universität Gießen, 1967

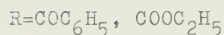
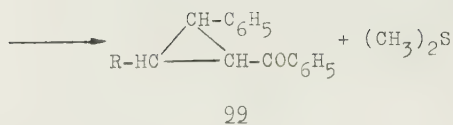
59) G.Schmidt, Dissertation, Universität Gießen, 1969



Gleichung 41

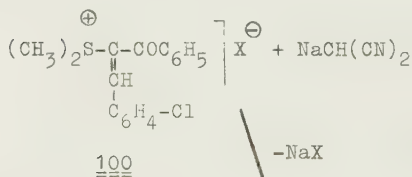
Zunächst erfolgt also ein Angriff des Anions der CH-aciden Verbindung an der 2-Stellung des Sulfoniumsalzes und Addition zum Sulfonium-methylid (95). Das aus 95 durch Protonenwanderung (Umylidierung) erhaltene, unbeständige 1,4-Sulfoniumbetain (96) stabilisiert sich unter Abspaltung von Dimethylsulfid zum Cyclopropan (97). Die Darstellung substituierter Cyclopropane ist jedoch auch auf anderem Wege unter Verwendung von Sulfoniumverbindungen möglich. Genügend nucleophile Sulfoniumylide (98) reagieren nämlich mit polaren Doppelbindungssystemen, die zu einer Michael-Addition befähigt sind, glatt über 1,4-Sulfoniumbetaine (analog Gl.41) unter Abspaltung von Dialkylsulfid zu Cyclopropanen (99, Gl.42):



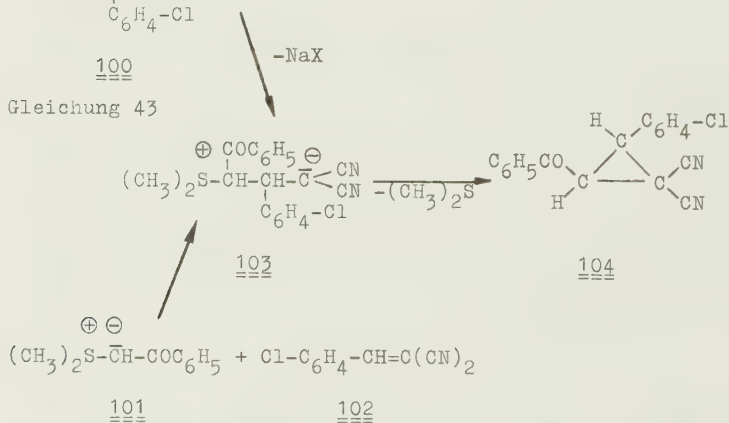


Gleichung 42

G. Schmidt⁵⁹⁾ konnte am Beispiel der Bildung des gleichen trans-H¹-H²-Cyclopropane (104) einerseits aus einem Vinylsulfoniumsalz (100), andererseits aus einem Sulfoniumylid (101) über das postulierte 1,4-Sulfoniumbetain (103) die Richtigkeit beider Mechanismen (Gl.43 u.44) bestätigen:

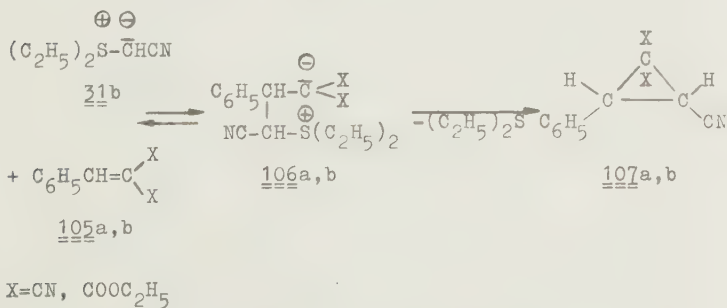


Gleichung 43

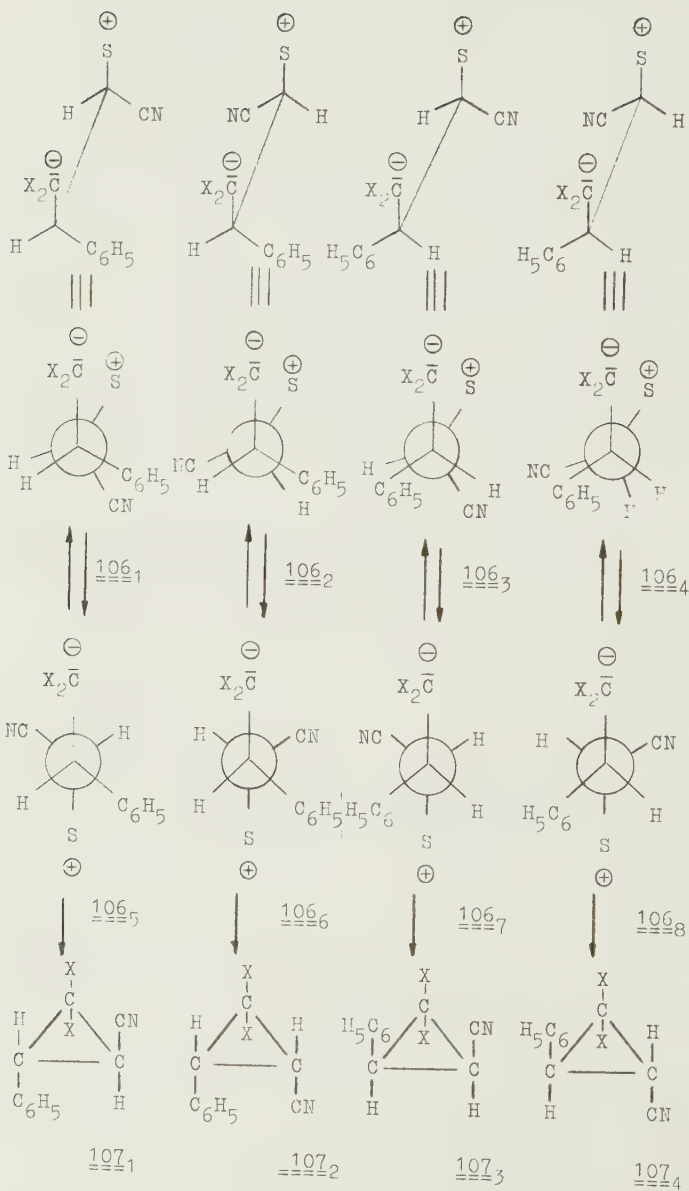


Gleichung 44

Im Cyano-diäthylsulfonium-methyld (31b) liegt nun eine Verbindung vor, die neue cyanosubstituierte Cyclopropane zu synthetisieren gestattet. Die aus der Umsetzung mit Benzalmaalodinitril (105a) und Benzalmalonsäurediäthylester (105b) isolierten Produkte erwiesen sich als die erwarteten Cyclopropanderivate (107a,b, Gl. 45, Abb. 4); jedoch wird aufgrund der NMR-Spektren, die für die Cyclopropylprotonen AB-Spektren zeigen (105a: 2 Dubletts: $\delta=3,86$ ppm (1H) und $\delta=3,56$ ppm (1H); $J_{AB}=10$ Hz; $\nu_A-\nu_B=18,1$ Hz; 105b: 2 Dubletts: $\delta=2,97$ ppm (1H) und $\delta=2,90$ ppm (1H); $J_{AB}=9,8$ Hz; $\nu_A-\nu_B=38$ Hz), wegen der hohen Kopplungskonstanten die stereospezifische Bildung von cis-H¹-H²-Isomeren angenommen. Zwei kleine Dubletts im NMR-Spektrum der Verbindung 105b bei $\delta=3,69$ ppm und $\delta=3,05$ ppm ($\nu_A-\nu_B=38$ Hz) mit der Kopplungskonstanten $J=7,8$ Hz wurden als geringe Verunreinigung (ca. 10-15%) mit H¹-H²-trans-Isomeren gedeutet.



Gleichung 45



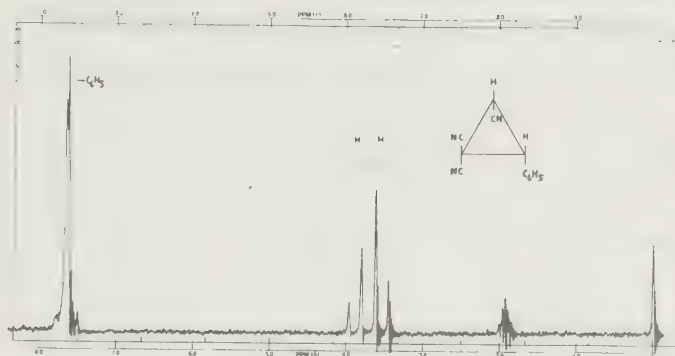


Abb. 4 107a LM: CD₃CN

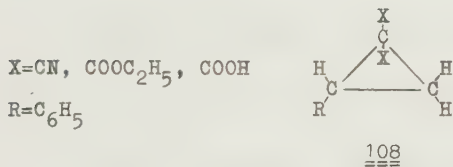
Anhand des vorstehenden Formelbildes (S.46) läßt sich die Stereochemie dieser Reaktion verstehen. Durch den Angriff des carbanionischen Ylid-C-Atoms am C_α-Atom der Benzalverbindung (105) und die Bildung eines substituierten 1,4-Sulfoniumbetains (106) entstehen zwei neue Asymmetriezentren, so daß 2²=4 stereoisomere Produkte (zwei optische Antipodenpaare und zwei Diastereomerenpaare) denkbar sind. Nimmt man an, daß das neu entstandene Carbanion zunächst aus elektrostatischen Gründen dem positiv geladenen Heteroatom benachbart ist - eine Annahme, die in der Phosphororganischen Chemie zur Erklärung der Bildung von trans-Olefinen bei der Wittig-Reaktion herangezogen wird⁶⁰⁾ und die von K.W. Ratts und A.N. Yao³⁴⁾ zur Aufklärung von Problemen in der

60) A.J. Speziale u. D.E. Bissing, J. Amer. chem. Soc. 85, 3878 (1963)

Sulfoniumylidchemie übernommen wurde - , dann sind die Konformationen $\underline{106}_2$ und $\underline{106}_3$ aus sterischen Gründen etwas stärker begünstigt (beide raumbeanspruchenden Gruppen befinden sich auf verschiedenen Seiten). Im zweiten Schritt der Reaktion muß jedoch eine Rotation von 180° um die C-S-Einfachbindung erfolgen, um eine innermolekulare Substitution (S_Ni) unter Abspaltung von Dialkylsulfid zu den Cyclopropanen zu ermöglichen. Wie man den Newmanschen Projektionsformeln entnehmen kann, sind in diesem Fall die Konformationen $\underline{106}_5$ und $\underline{106}_8$, die zu H^1-H^2 -trans-Cyclopropanen führen, sterisch begünstigt. Die ungünstigeren, energiereicheren Konformationen $\underline{106}_6$ und $\underline{106}_7$ (beide raumbeanspruchenden Gruppen befinden sich auf der gleichen Seite) könnten dann als Vorstufe zu den H^1-H^2 -cis-Cyclopropanen betrachtet werden. In jedem Falle würden jedoch Racemate der Verbindungen $\underline{107}_1$ und $\underline{107}_4$ bzw. $\underline{107}_2$ und $\underline{107}_3$ gewonnen werden. Nach diesen Überlegungen wird deutlich, daß sowohl H^1-H^2 -cis-Cyclopropane (begünstigte Bildung des 1,4-Sulfoniumbetains, behinderte Rotation) als auch H^1-H^2 -trans-Cyclopropane (behinderte Bildung des 1,4-Sulfoniumbetains, begünstigte Rotation) als Reaktionsprodukte erwartet werden könnten.

J. Gosselck et al.^{24,26)} wie auch G. Schmidt⁵⁹⁾ fanden für ihre aus absolut äthanolischer Lösung isolierten 1,2,3,3-tetrasubstituierten Cyclopropane (z.B. $\underline{104}$, Gl.43 u.44, S.44) Kopplungskonstanten von $J_{AB}=7,9-8,1$ Hz und konnten ihnen aufgrund eines Vergleichs mit

Cyclopropanen des Typs 108, für die Kopplungskonstanten $J_{\text{cis}}=9,2-9,3$ Hz und $J_{\text{trans}}=7,8-8,0$ Hz gefunden wurden, die H^1-H^2 -trans-Konfiguration zuordnen:

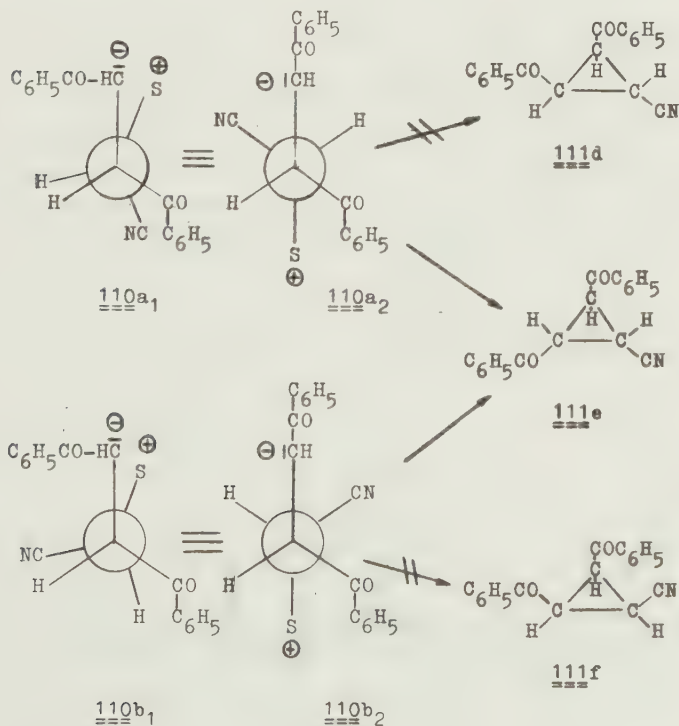


Diese Zuordnung war aus der Größe der Kopplungskonstanten nicht direkt zu entnehmen, da nach H. Suhr⁶¹⁾ für Cyclopropane J_{cis} mit 9 - 11 Hz und J_{trans} mit 5 - 7 Hz angegeben wird.

Der Unterschied in der Reaktion von Dimethylsulfoniumphenacylid (101, Gl.44) bzw. Cyano-diäthylsulfonium-methylid (31b, Gl.45) mit Benzalverbindungen (102 und 105a,b) kann nur durch die unterschiedlichen Größenverhältnisse der Benzoyl- bzw. Cyanogruppe begründet werden. Die viel kleinere Cyanogruppe vermag ohne größere sterische Hinderung aus der gegenüber 106₁ und 106₄ energetisch günstigeren Konformation 106₂ bzw. 106₃ in die für den Ring-schluß notwendige Konformation 106₆ bzw. 106₇ überzugehen und in einer $\text{S}_{\text{N}}\text{i}$ -Reaktion H^1-H^2 -cis-Cyclopropan zu bilden. Substituiert man jedoch die Cyano- durch die Benzoylgruppe, so ist ein ungleich größerer sterischer

61) H. Suhr, Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz, 1. Aufl., S.105, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1965

Die Stereochemie dieser Reaktion lässt sich ebenfalls leicht mit Hilfe der Newman-Projektionsformeln (analog Formelschema S.46) verstehen. Zwar entstehen auch hier beim primären Angriff des Ylidkohlenstoffs an einem der Vinyliden-C-Atome zwei neue Asymmetriezentren und damit vier mögliche 1,4-Sulfoniumbetaine (110), die Stereochemie soll jedoch nur an zwei Diastereomeren (110a,b), die mit den beiden anderen Konfigurationen spiegelbildnisomer sind, demonstriert werden:



Aus beiden Konformationen $\underline{110a}_2$ und $\underline{110b}_2$ läßt sich $\underline{111e}$ erhalten, da das neu entstandene Carbanion nicht konfigurationsstabil ist⁶²⁾ und sich somit der Benzoylrest die beim Ringschluß für ihn sterisch günstigste Position aussuchen kann. In diesem besonderen Fall ist also eine Diskussion, auf welchem Weg über welche Sulfoniumbetaine die Synthese wirklich abläuft - $\underline{110a}_1 \longrightarrow \underline{110a}_2 \longrightarrow \underline{111e}$ oder $\underline{110b}_1 \longrightarrow \underline{110b}_2 \longrightarrow \underline{111e}$ -, von untergeordneter Bedeutung. Die beiden Konkurrenzprodukte $\underline{111d}$ und $\underline{111f}$, die auftreten würden, wenn die Benzoylgruppierung am Carbanion sich beim Ringschluß in cis-Stellung zur anderen Benzoylgruppe einstellen würde, können ausgeschlossen werden. $\underline{111d}$ wie auch $\underline{111f}$ würden in ihrem NMR-Spektrum ein A_2B -Muster zeigen, tatsächlich wurde jedoch ein ABX-Bild beobachtet, was als eindeutiger Beweis für die Struktur $\underline{111e}$ gewertet werden kann (Abb.5).

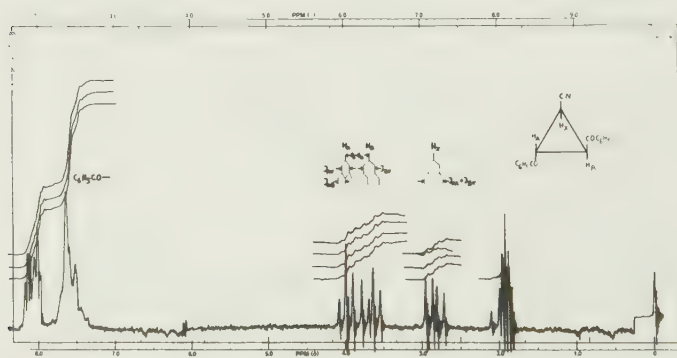
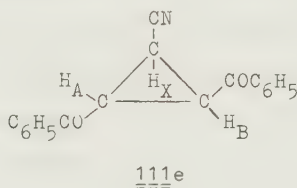


Abb. 5 $\underline{111e}$ Lsg: CD₃CN

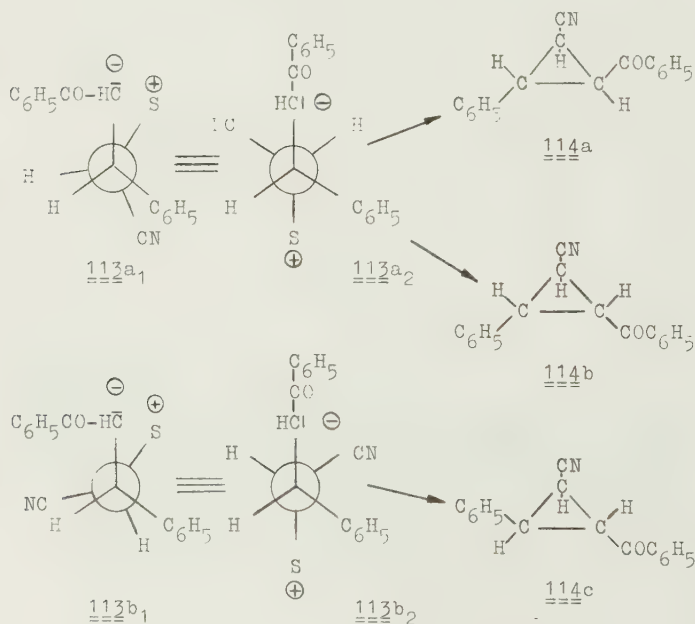
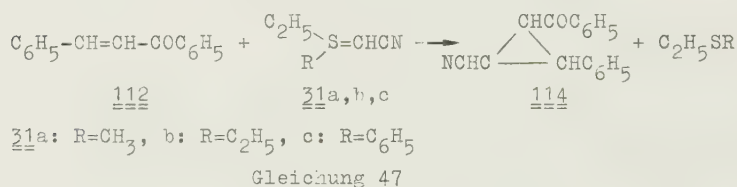
Die Analyse dieses etwas komplizierteren Systems ergab drei Cyclopropylprotonen bei $\delta=3,99$ ppm, $3,68$ ppm und $2,83$ ppm mit den Kopplungskonstanten $J_{AB}=5,6$ Hz, $J_{AX}=5,6$ Hz und $J_{BX}=8,9$ Hz ($\nu_A-\nu_B=18,6$ Hz):



Nimmt man an, daß die beiden den Benzoylgruppen benachbarten Protonen die kleinere Differenz in den chemischen Verschiebungen besitzen, so sollte das der Cyanidgruppe benachbarte Proton das Proton H_X sein ($\delta=2,83$ ppm, $J_{AX}=5,6$ Hz, $J_{BX}=8,9$ Hz); von den anderen beiden koppelt H_B einmal mit dem cis-ständigen H_X ($J_{BX}=8,9$ Hz) und dem trans-ständigen H_A ($J_{AB}=5,6$ Hz), demnach kann es dem δ -Wert $3,68$ zugeordnet werden. H_A schließlich koppelt zweimal mit trans-ständigen Protonen (also zweimal mit den niedrigeren Kopplungskonstanten $J_{AB}=5,6$ Hz und $J_{AX}=5,6$ Hz), gehört also zum δ -Wert $3,99$ ppm.

Diese klare Aussage über die stereochemische Zugehörigkeit läßt sich bei dem aus Benzalacetophenon (112) und 31a,b,c erhältlichen 1-Cyano-2-phenyl-3-benzoyl-cyclopropan (114, Gl. 47) nicht machen. Sowohl bei der Umsetzung mit Cyano-methyl-äthyl- (31a), Cyano-diäthyl- (31b), wie Cyano-äthyl-phenyl-sulfonium-methyld (31c) fällt in

hohen Ausbeuten ein einheitliches Produkt an - in einer demnach stereospezifischen Reaktion - , das im NMR-Spektrum ein sauberes ABX-Muster aus drei Quartetts zeigt. Die Anwendung des im Formelschema auf S. 46 beschriebenen Prinzips (vgl. S. 51) stellt drei mögliche Konfigurationen dar (die vierte mögliche Konfiguration, das all-cis-Cyclopropan, wurde nicht aufgezeigt; seine Bildung sollte aus sterischen Gründen behindert sein):

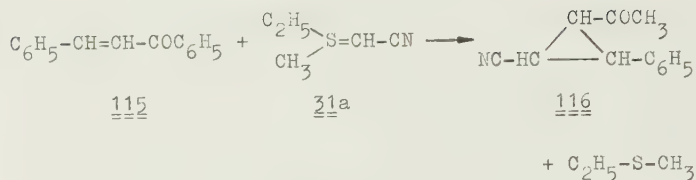


Ein Versuch, eines der Cyclopropylprotonen durch Substitution der Phenylgruppe mit p-Nitrophenyl auszuzeichnen und eine merkliche Änderung im NMR-Spektrum zu erhalten, scheiterte. Es wurde ausgenommen im aromatischen Bereich ein fast identisches Bild gefunden.

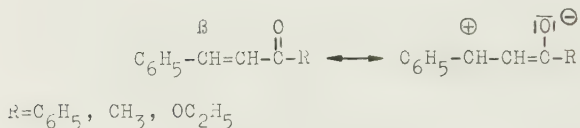
Präparativ sehr interessant ist die Darstellung von 1-Cyano-2-benzoyl-3-phenyl-cyclopropan (114) in einer "Eintopf"-Reaktion. Alle Reaktionskomponenten - Cyano-methyl-sulfoniumsalz (43), 2n-Natronlauge, Benzalacetophenon (112) und Chloroform - wurden zusammen in einem Kolben ca. drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Aus der abgetrennten und getrockneten Chloroformphase konnte in 84,7% Ausbeute 114 isoliert werden (Ausbeute des üblichen Verfahrens 91,5%). Dabei diente die wäßrige Natronlauge als Lösungsmittel für das Salz und als Ylidbildner, das Chloroform als Lösungsmittel und Reaktionsmedium für Benzalacetophenon und Ylid. Diese "Eintopf"-Reaktion wurde lediglich an diesem Beispiel untersucht, jedoch sollte sie mit allen der Cyclopropanbildung befähigten Michael-Acceptoren möglich sein.

Verwendet man anstelle von Benzalacetophenon (112) Benzalaceton (115, Gl. 48) als polares Doppelbindungssystem, dann vermindert sich die Ausbeute an Cyclopropan (116) merklich (30%). Hier macht sich die verringerte Carbonylaktivität der Acetyl- gegenüber der Benzoylgruppe bemerkbar, die eine stärkere Positivierung des C_B-Atoms (Angriffspunkt des nucleophilen Ylidkohlenstoffs) durch

Mesomerie verhindert (Gl.49).



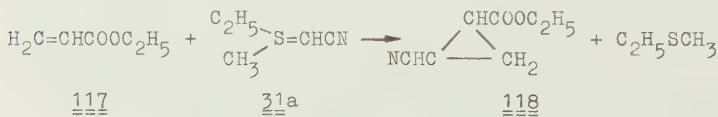
Gleichung 48



Gleichung 49

Deutlicher wurde diese Reaktivitätsabschwächung bei Umsetzungen von Zimtsäureäthylester bzw. Crotonsäureäthylester und Ylid (31b), wobei im Falle der Reaktion mit Crotonsäureäthylester durch den +I-Effekt der Methylgruppe ein zusätzliches schwaches Moment hinzukommt. In beiden Ansätzen ließ sich bisher keine Cyclopropanbildung beobachten.

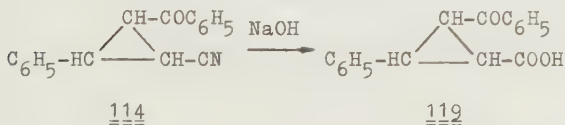
Bei Verbindungen mit Exo-Methylengruppen wie Acrylsäureäthylester (117) reicht jedoch die Carbonylaktivität der Estergruppierung für eine Reaktion aus:



Gleichung 50

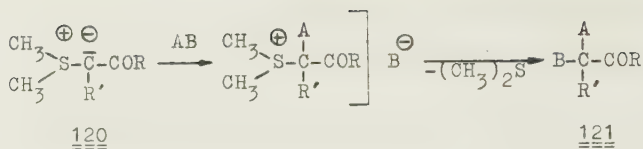
NMR- und IR-Spektrum sowie CH-Analyse sind in Einklang mit der angenommenen Cyclopropanstruktur (118). Auf eine Analyse des NMR-Spektrums wurde wegen des komplizierten Aufspaltungsbildes dieses ABCD-Systems verzichtet, zumal das Triplett der Methylgruppe sowohl im 60 MHz- wie auch im 100 MHz-Spektrum mit den Absorptionen der geminalen Cyclopropanprotonen zusammenfällt.

114 ließ sich mit 25%iger Natronlauge zur Cyclopropylcarbonsäure (119) verseifen (Ausbeute: 43,4%):



Die Bildung von Cyclopropanen aus dem Sulfoniumylid 31a,b,c und polaren Doppelbindungen stellt einen Spezialfall des von H. König und H. Metzger⁶³⁾ formulierten Prinzips dar, wonach sich acylierte (Oxo-)Sulfoniummethyliide (120) durch gleichzeitige Einwirkung eines geeigneten elektrophilen Teilchens und eines genügend nucleophilen Reaktionspartners in die verschiedenen α -substituierten Carbonylverbindungen verwandeln lassen (121, Gl. 51):

63) H. König u. H. Metzger, Chem. Ber. 98, 3733 (1965)



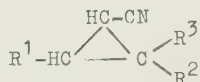
A= elektrophiles Teilchen

B= nucleophiler Reaktionspartner

Gleichung 51

Hier übernimmt der Michael-Acceptor zunächst die Rolle des elektrophilen Teilchens, das mit dem Ylidkohlenstoff reagiert. Das negative Kohlenstoffatom des entstandenen 1,4-Sulfoniumbetains reagiert dann unter intramolekularer nucleophiler Substitution von Dialkylsulfid.

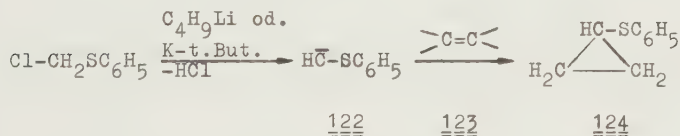
Tabelle 5



R ¹	R ²	R ³	Fp/Kp	Ausbeute(%)
C ₆ H ₅	CN	CN	186°	64,4
C ₆ H ₅	COOC ₂ H ₅	COOC ₂ H ₅	168-178° 0,01torr	83,4
C ₆ H ₅ CO	C ₆ H ₅ CO	H	172°	65,4
C ₆ H ₅ CO	C ₆ H ₅	H	113°	53,6-91,5
C ₆ H ₅ CO	NO ₂ -C ₆ H ₄	H	117°	60,0
CH ₃ CO	C ₆ H ₅	H	128-131° 0,05torr	30,0
COOC ₂ H ₅	H	H	90-93° 12torr	49,9

VII. ÜBERTRAGUNG DER CYCLOPROPANSYNTHESE
AUF VINYLTHIOÄTHER

a. Cyclopropylsulfide sind erst seit 1962 bekannt und gehören bis heute zu einer Klasse sehr wenig untersuchter Verbindungen. U. Schöllkopf et al.^{64,65,66)} und anderen Autoren^{67,68)} gelang es, aus Phenylmercaptocarben (122) bzw. substituiertem Phenylmercaptocarben und Olefinen (123) eine Reihe von Phenylmercaptocyclopropanen (124) zu synthetisieren (Gl.52):



Gleichung 52

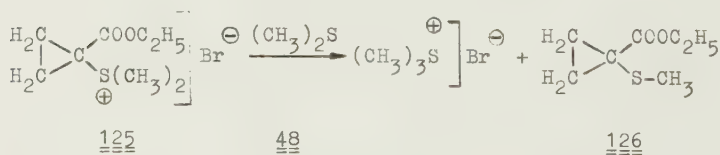
Bei einem Abfangversuch des Carbens mit cis-1,2-Diphenylmercapto-äthylen konnte U. Schöllkopf sogar die Bildung von all-cis-1,2,3-Triphenylmercapto-cyclopropan als einzigem Isomeren nachweisen⁶⁵⁾. W.E. Truce et al.⁶⁹⁾ stellten Cyclopropyl-aryl-sulfide durch cyclisierende

-
- 64) U.Schöllkopf u.G.J.Lehmann, Tetrahedron Letters 4, 165 (1965)
 65) U.Schöllkopf, G.J.Lehmann, J.Paust u.H.D.Härtl, Chem.Ber. 97, 1527 (1964)
 66) U.Schöllkopf, F.P.Woerner u.E.Wiskott, Chem.Ber. 99, 806 (1968)
 67) H.Reimlinger, Chem.and Ind. 1682 (1966)
 68) A.M.van Leusen, R.J.Mulder u.J.Strating, Recueil Trav.chim.Pays-Bas 86, 225 (1967)
 69) W.E.Truce, K.R.Hollister, L.B.Lindy u.J.E.Parr, J.org.Chem. 33, 43 (1968)

α,ω -Dehydrohalogenierung von 3-Chlor-propyl-aryl-sulfiden mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak-Äther-Gemisch dar, konnten die Methode aber nicht auf 3-Chlor-propyl-alkyl-sulfide übertragen.

Erst G.N. Payne et al.^{22,35)} gelangten durch Umsetzung von Äthoxycarbonyl-dimethylsulfonium-methylid (33) mit 1-Bromacrylnitril (34, Gl.12, S.11) bzw. Chloro-äthoxycarbonyl-dimethylsulfonium-methylid (57) mit Acrylnitril (58) (oder Acrylsäureäthylester (59) Gl.26, S.19) zu in 1- und 2-Stellung substituierten Cyclopropyl-alkyl-sulfiden (35, 61). Sie formulierten in ihren Reaktionsgleichungen die intermediäre Bildung von Cyclopropylsulfoniumsalzen, die sofort unter Freigabe von Methylbromid bzw. Methylchlorid zu den Sulfiden zerfielen.

G.Schmidt⁵⁹⁾ konnte eine analoge Spaltung eines Cyclopropylsulfoniumsalzes (125) in Anwesenheit von Dimethylsulfid (48) in äthanolischer Lösung beobachten:

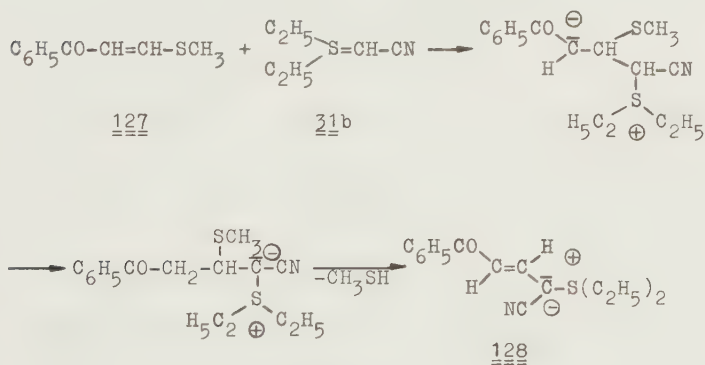


Gleichung 53

Er isolierte Trimethylsulfonium-bromid und 1-Methylmercapto-1-äthoxycarbonyl-cyclopropan (126), ein Ergebnis, das einmal mehr die entalkylierende Wirkung von Dimethylsulfid und die alkylierende von Sulfoniumsalzen zeigt.

Versuche, durch Einwirkung von Yliden auf durch Acylgruppen aktivierte Vinylthioäther zu Cyclopropylsulfiden zu kommen, sind bisher noch nicht durchgeführt worden. Der einfachste in dieser Reihe eingesetzte Vinylthioäther zeigte jedoch überraschenderweise eine gänzlich andere Reaktion:

1-Methylmercapto-2-benzoyl-äthylen (127) setzt sich mit 31b unter Michael-Addition, Protonenwanderung und Methylmercaptanabspaltung zu dem neuen, zu 74 vinylogen Ylid 128 um (Gl.54, Abb.6):



Gleichung 54

Das in Deuteriochloroform aufgenommene NMR-Spektrum zeigt neben dem Triplet ($\delta=1,4$ ppm, $J=7,5$ Hz) und Quadruplett ($\delta=3,11$ ppm, $J=7,5$ Hz) der Äthylgruppen und den aromatischen Protonen ein bei $\delta=7,27$ ppm zentriertes AB-Quartett mit der für trans-Vinylprotonen typischen Kopplungskonstanten J_{AB} von 14,2 Hz.

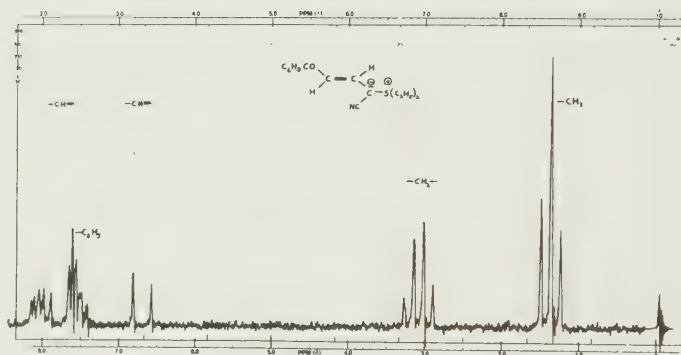


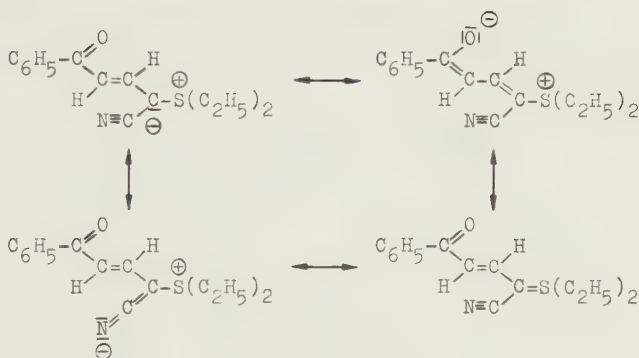
Abb. 6 128 Lf: CDCl_3

H. Suhr⁷⁰⁾ gibt an, daß in den meisten Fällen Werte von $J_{\text{trans}} = 14-18 \text{ Hz}$ und $J_{\text{cis}} = 7-10 \text{ Hz}$ gefunden werden, weist jedoch auf stark abweichende Daten hin (J_{trans} bis 24 Hz , J_{cis} 5 und 19 Hz).

Eine unabhängige Synthese dieses vinylogenen Ylids aus Benzoylacetylen und Cyano-diäthylsulfonium-methylid (31b) - auf sie wird später noch einmal eingegangen (S.76) - sicherte die angenommene Struktur weiter ab.

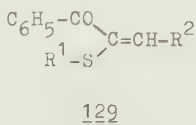
128 fällt aus Essigester/Cyclohexan in langen gelben Nadeln an und ist außerordentlich stabil, eine Folge der weitgehenden Delokalisierung der negativen Ladung über das ganze System innerhalb folgender mesomerer Grenzstrukturen:

70) H. Suhr, Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz, 1. Aufl., S.153, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1965



Gleichung 55

In erwartetem Sinn verliefen aber Michael-Addition und Ringschluß durch innermolekulare Substitution an 1-Benzoyl-2-phenyl-vinyl-thioäthern (129):



$\text{R}^1 = \text{CH}_3, \text{p-NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4, \text{C}_6\text{H}_5, \text{o,p-(NO}_2)_2-\text{C}_6\text{H}_3$

$\text{R}^2 = \text{p-NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4$

Setzt man 1-Benzoyl-2-(4-nitrophenyl)-vinyl-methylsulfid (130) als Michael-Acceptor ein, so erhält man nach Verdampfen des Lösungsmittels eine innerhalb von 24 Stunden auskristallisierende Substanz, die beim Umkristallisieren aus absolutem Äthanol deutlich in zwei morphologisch verschiedenen Kristallformen kristallisierte und sich als Produktgemisch erwies. Eine

teilweise Aufklärung gab das NMR-Spektrum, gemessen in Deuteriochloroform (Abb.7):

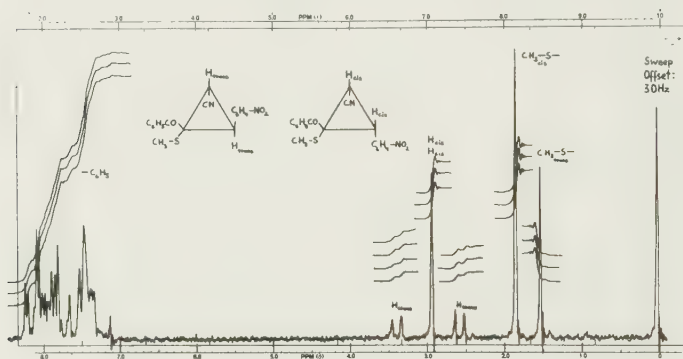
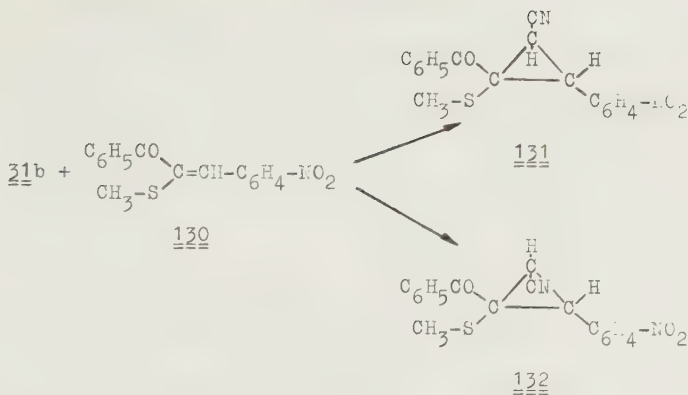


Abb. 7 131, 132 LM: CDCl_3

Neben den aromatischen Protonen (9H) und dem Singulett der Methylmercaptogruppe bei $\delta=2,0$ ppm wurde ein bei $\delta=3,45$ ppm zentriertes AB-Quartett (1H, 1H) beobachtet. Die Kopplungskonstante J_{AB} entspricht mit 7,0Hz dem für $\text{H}^1\text{-H}^2\text{-trans-Cyclopropan}$ (131) zu erwartenden Wert (Ausbeute 39%). Zusätzlich wurden noch zwei Singulett bei $\delta=2,32$ ppm und $\delta=3,4$ ppm neben dem aromatischen Multipllett mit den Integrationsverhältnissen 3 : 2 : 9 gefunden. Sie wurden der Methylmercaptogruppe, den zwei cis-ständigen Cyclopropylprotonen sowie den aromatischen Protonen des $\text{H}^1\text{-H}^2\text{-cis-Cyclopropan}$ (132) zugeordnet (Ausbeute 61%):



Gleichung 56

Zu dieser Zuordnung ist noch folgendes zu sagen: ein AB-System besteht aus zwei gegenseitig koppelnden Protonen A und B, wobei $\Delta\nu_{AB}$ (die allgemeine Bezeichnung für $\nu_A - \nu_B$) und J_{AB} von vergleichbarer Größe sind. Je kleiner nun das $\Delta\nu_{AB}/J$ -Verhältnis wird, desto größer wird der Unterschied in der relativen Intensität des inneren und äußeren Linienpaares. Im Extremfall - magnetische Äquivalenz der AB-Protonen - ist die Intensität des äußeren Linienpaares gleich Null. Das innere Linienpaar wird zum Singulett. Die magnetische Äquivalenz bzw. Nichtäquivalenz kann zusätzlich noch lösungsmittelabhängig sein^{52,56}) (s.S.35ff. u.39, 80b,c).

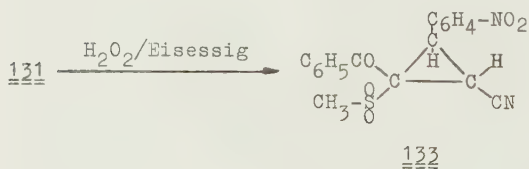
Ein Vergleich der beiden Formeln 131 und 132 zeigt, daß für 132 ein kleineres $\Delta\nu_{AB}/J$ -Verhältnis erwartet werden muß. Nimmt man nun an, daß beide elektronenanziehende Substituenten (CN, $\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$) in Deuteriochloroform gleiche

chemische Verschiebungen bewirken, so verschmelzen die AB-Signale zu einem Singulett.

Durch etwas aufwendige, fraktionierte Kristallisation aus absolutem Äthanol sind beide Komponenten zu trennen. Dabei erwies sich das Cyclopropylsulfid 131 als die schwerer lösliche Substanz; 132 konnte rein aus den Mutterlaugen gewonnen werden.

Tab. 3 (S.39) zeigt, daß das Lösungsmittel Benzol mit der Dielektrizitätskonstanten 2,28 noch größere $\nu_A - \nu_B$ -Werte erwarten läßt als Chloroform (Dielektrizitätskonstante 5,05). Tatsächlich konnte eine Aufnahme von reinem 132 in Hexadeuterobenzol die magnetische Nichtäquivalenz der cis-ständigen Cyclopropylprotonen beweisen. Das Singulett, gemessen in Deuterochloroform, spaltete in Hexadeuterobenzol zu einem AB-Quartett auf ($J_{AB} = 9,6 \text{ Hz}$, $\Delta\nu_{AB} = 16,98 \text{ Hz}$).

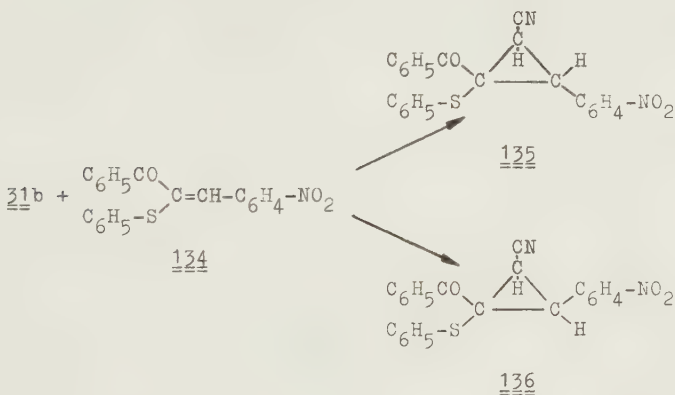
131 läßt sich mit Wasserstoffperoxid in Eisessig leicht in das H^1-H^2 -trans-Cyclopropylsulfon 133 überführen:



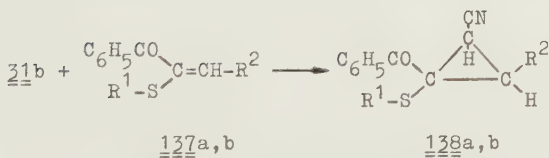
Gleichung 57

Das NMR-Spektrum zeigt neben den aromatischen Protonen (9H) ein bei $\delta = 4,34 \text{ ppm}$ zentriertes AB-Spektrum ($J_{AB} = 8,3 \text{ Hz}$, 2H) und ein Methylsingulett bei $\delta = 3,05 \text{ ppm}$.

b. Entsprechende Ergebnisse wurden erzielt bei Reaktionen von substituierten Vinyl-phenyl-sulfiden (134, 137a,b) mit 31b (Gl.58,59):



Gleichung 58



137, 138 a: $\text{R}^1 = \text{p-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4$, $\text{R}^2 = \text{p-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4$

b: $\text{R}^1 = \text{o,p-(NO}_2)_2\text{-C}_6\text{H}_3$, $\text{R}^2 = \text{p-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4$

Gleichung 59

Auch im Falle der durch Gl. 58 beschriebenen Reaktion (Substituenten: $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}$, $\text{NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4$, Umkristallisation erfolgte aus abs. Alkohol) wurde analog Gl. 56 (S.65, Substituenten: CH_3S , $\text{p-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4$) ein $\text{H}^1\text{-H}^2\text{-cis-}$, trans- Gemisch gefunden (Abb.8):

AB-Quartett, zentriert bei $\delta = 3,35$ ppm, $J_{ABcis} = 9,6$ Hz (2H), Ausbeute 60%; AB-Quartett, zentriert bei $\delta = 3,44$ ppm, $J_{ABtrans} = 7,3$ Hz (2H), Ausbeute 40%. Aus einem zweiten Ansatz (Umkristallisation erfolgte aus Äthanol/Acetonitril) konnte nur das cis-Produkt isoliert werden.

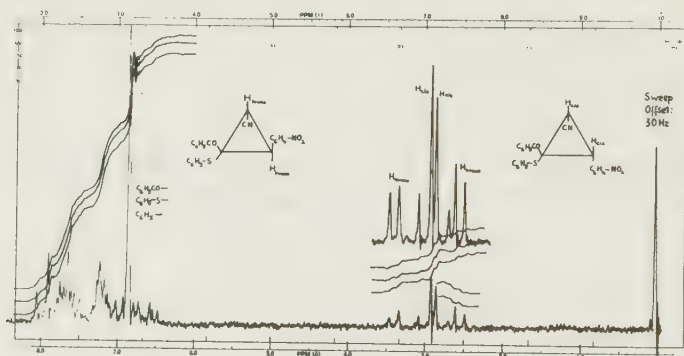


Abb. 8 135, 136 LM: $CDCl_3$

Gl. 59 schließlich beschreibt Umsetzungen, die stereospezifisch zu H^1-H^2 -cis-Cyclopropylsulfiden führten:

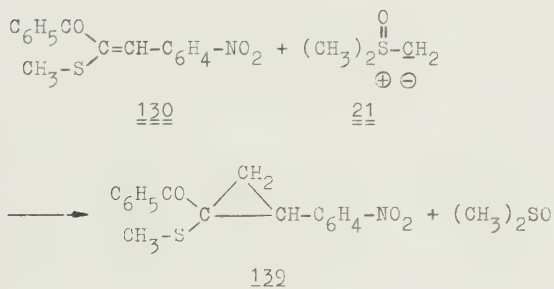
138a: AB-Quartett, zentriert bei 3,78 ppm, $J_{ABcis} = 9,6$ Hz (2H), (100 MHz, CD_3CN)

138b: AB-Quartett, zentriert bei 3,96 ppm, $J_{ABcis} = 9,6$ Hz (2H), (100 MHz, CD_3CN)

Die bei den Umsetzungen zu Cyclopropylsulfiden gefundenen Kopplungskonstanten für trans-ständige Protonen von 7,0 Hz bis 7,3 Hz und für cis-ständige Protonen von 9,6 Hz bestätigen noch einmal die Annahme, daß die Verbindungen

107a und 107b (Gl.45, S.45) cis-konfigurierte Wasserstoffe besitzen.

c. Die Erfolge bei der Darstellung von Cyclopropylsulfiden mit 31b regten dazu an, das sehr viel nucleophile Dimethylsulfoxonium-methylid (21) als Michael-Donator zu verwenden:



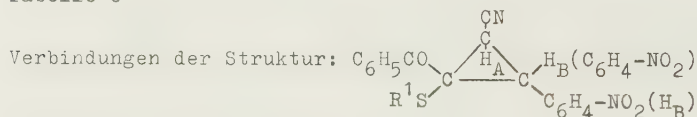
Gleichung 60

Als dipolare, aprotische Lösungsmittel wurden Dimethylsulfoxid und Dimethylformamid eingesetzt, die gleichzeitig als Reaktionsmedien bei der Darstellung von 21 aus Trimethylsulfoxonium-jodid und Natriumhydrid dienten⁷¹⁾. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches war recht mühsam. Neben sehr viel Ausgangssubstanz, kenntlich an der tiefgelben Farbe ihrer Kristalle, konnten im Mikroskop auch hellgelbe Kristalle beobachtet werden, die durch Auslese und nochmaliges Umkristallisieren gereinigt und isoliert wurden (Ausbeute 8,3%). Die Farbaufhellung ist eine Folge

71) S.R.Landor u.N.Punja, J.chem.Soc.(London)2495 (1967)

der unterbrochenen Konjugation innerhalb der Verbindung, während die Tatsache, daß die Verbindung nicht völlig farblos anfiel, unwesentlichen Beimengungen von Ausgangsverbindung zuzuschreiben ist. Die Analyse der NMR-Spektren, aufgenommen in Deuterodimethylsulfoxid und Deuteriochloroform, bestätigte die angenommene Struktur 139.

Tabelle 6



Nr.	R ¹	ν_A (ppm)	ν_B (ppm)	$\Delta\nu_{AB}$ (Hz)	J_{AB} (Hz)	LM	MHz
<u>131</u>	CH ₃	3,851	3,044	48,4	7,0	CDCl ₃	60
<u>132</u>	CH ₃	3,4		0	s	CDCl ₃	60
<u>122</u>	CH ₃	2,429	2,146	17,0	9,6	C ₆ D ₆	60
<u>135</u>	C ₆ H ₅	3,857	3,014	50,6	7,3	CDCl ₃	60
<u>136</u>	C ₆ H ₅	3,428	3,27	9,5	9,6	CDCl ₃	60
<u>138a</u>	p-NO ₂ -C ₆ H ₄	3,834	3,726	10,7	9,6	CD ₃ CN	100
<u>138a</u>	p-NO ₂ -C ₆ H ₄	4,18		0	s	DMSO-d ₆	100
<u>138b</u>	(NO ₂) ₂ C ₆ H ₃	4,022	3,895	12,6	9,6	CD ₃ CN	100

s= Singulett

Die Tabelle zeigt deutlich die Zunahme an magnetischer Äquivalenz der cis-ständigen Protonen (die Differenzen der chemischen Verschiebungen sind klein: $\Delta\nu_{AB} \sim 10$, $\Delta\nu_{AB}/J_{AB} \sim 1$ (136, 138a,b)), während die trans-ständigen

relativ große Differenzen in ihren chemischen Verschiebungen haben, entsprechend ihrer ausgesprochen magnetischen Nichtäquivalenz ($\Delta\nu_{AB} \sim 50$, $\Delta\nu_{AB}/J_{AB} \sim 7$).

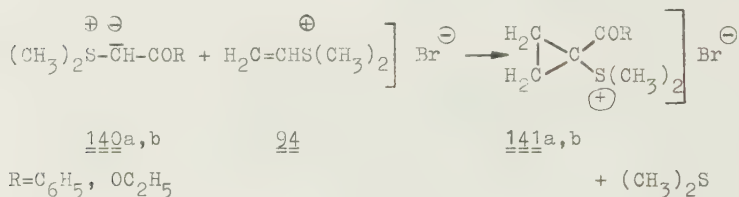
Eine zusätzliche NMR-spektroskopische Messung der Verbindung 138a verdeutlicht die Lösungsmittelabhängigkeit der magnetischen Äquivalenz bzw. Nichtäquivalenz: das AB-Quartett, gemessen in Deuteroacetonitril, verschmilzt zu einem Singulett, gemessen in Deuterodimethylsulfoxid. Die gleiche Beobachtung wurde, wie schon beschrieben (S.66), auch an 132 gemacht.

Streng genommen lassen sich nur Verbindungen, die im gleichen Lösungsmittel mit der gleichen Feldstärke aufgenommen wurden, miteinander vergleichen. Angenähert haben die aus Tab. 6 entwickelten Zahlenverhältnisse jedoch Gültigkeit.

VIII. UMSETZUNG VON CYANO-SULFONIUM-METHYLID

MIT VINYLSULFONIUMSALZ

G. Schmidt und J. Gosselck^{28,59)} hatten durch Umsetzung von unsubstituiertem Vinyl-dimethylsulfonium-bromid (94) die bis dahin noch nicht beschriebenen Cyclopropylsulfoniumsalze (141) erhalten (Gl.61). G.B. Payne et al.^{22,35)} hatten sie als Übergangsstufe bei der Darstellung von Cyclopropylsulfiden postuliert, jedoch nicht isoliert.



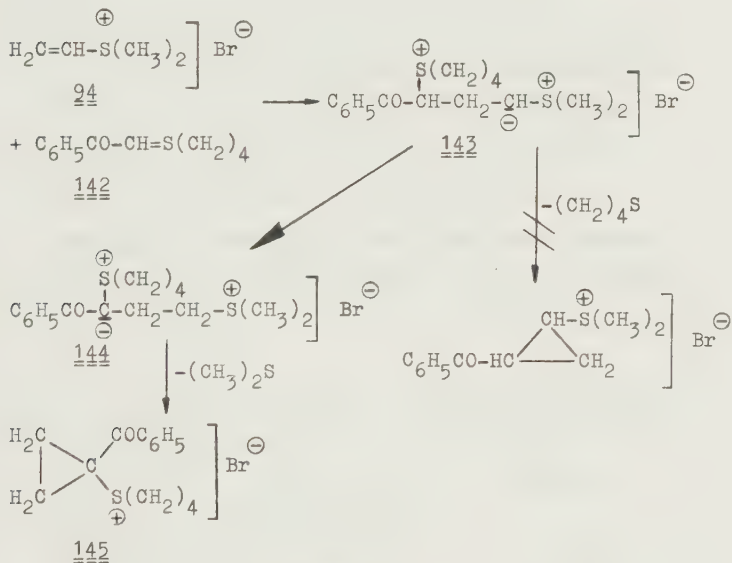
Gleichung 61

it dieser Reaktion wurden zwei Prinzipien der Cyclopropanbildung verknüpft: einerseits die Darstellung aus Vinylsulfoniumsalz und Natriumsalz einer CH-aciden Verbindung (Gl.41, S.43), andererseits aus einem Sulfoniumylid und einem nicht salzartigen polarisierten Doppelbindungssystem (z.B. Gl.42, S.44).

H. Stange⁷²⁾ konnte mit dem Einsatz des Ylids 142 die 1,1-Stellung der Substituenten im Cyclopropanderivat beweisen, da das bei der Addition des Sulfoniumylids 142 an die Doppelbindung des Vinylsulfoniumsalzes (94)

(72) H. Stange, Diplomarbeit in Vorber., Universität Gießen

primär entstehende 1,4-Sulfoniumbetain sich unter Abspaltung von Dimethylsulfid und nicht von Thiophan stabilisiert:

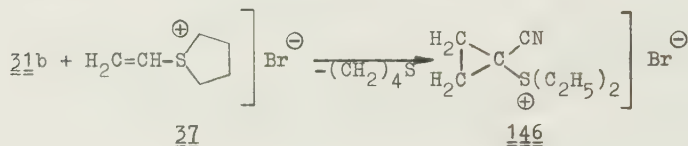


Gleichung 62

Die Protonenwanderung von 143 zu 144 ist begünstigt, da 144 ein neues carbonylstabilisiertes Sulfoniumylid darstellt, daß sich weiter zum 1,1-substituierten Cyclopropanderivat (145) stabilisiert.

Durch Umsetzung von Cyano-diäthylsulfonium-methylid (31b) und Vinylthiophanium-bromid (37) sollte die Synthese eines neuen Cyclopropylsulfoniumsalzes (146) versucht werden. Durch Verwendung verschiedener Sulfoniumsubstituenten (Tetramethylen- und Diäthyl-) wurde analog Gl. 62

gleichzeitig der Mechanismus überprüft. Die Reaktion wurde in absolutem Äthanol durchgeführt und verlief glatt:



Gleichung 63

Aus der äthanolischen Lösung fiel mit Pikrylsulfonsäure ein Pikrylsulfonat, das zur Identifizierung der Substanz diente (Abb.9).

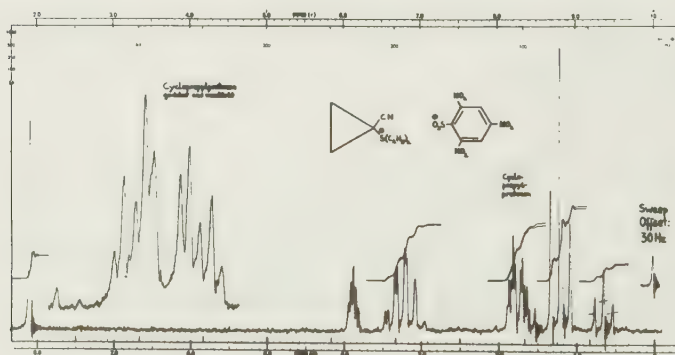
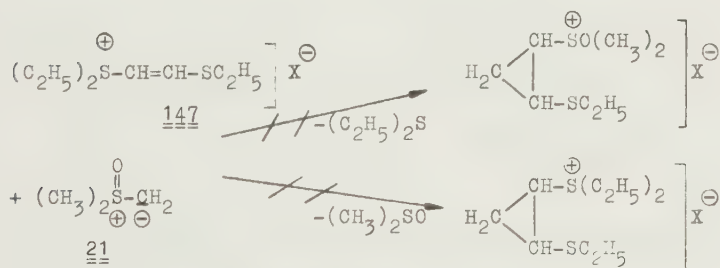


Abb. 9 146 LM: CD_3NO_2

Das NMR-Spektrum, gemessen in Deuteronitromethan, zeigt aromatische Protonen ($\delta = 8,57$ ppm, 2H), Quadruplett ($\delta = 3,75$ ppm, 4H) und Triplett ($\delta = 1,8$ ppm, 6H) der Äthylgruppen und in zwei Gruppen, zentriert bei

$\delta = 2,16$ ppm und $\delta = 2,31$ ppm (4H), eindeutig den A_2B_2 -Teil des für Struktur 146 erwarteten Spektrums.

Mit Styryl-dimethylsulfoniumsalz reagiert 31b analog den Beobachtungen von G. Schmidt⁵⁹⁾ nicht. Möglicherweise ist die Positivierung am C_β -Atom der Vinylgruppe durch den +M-Effekt der Phenylgruppe derart gering geworden, daß es einem nucleophilen Angriff nicht mehr zugänglich ist. Mit der gleichen Begründung läßt sich auch das Scheitern eines Versuchs - Umsetzung von Dimethylsulfonium-methylid (21) mit Äthylmercaptovinyl-diäthylsulfonium-tetrafluoroborat (147) - verstehen:

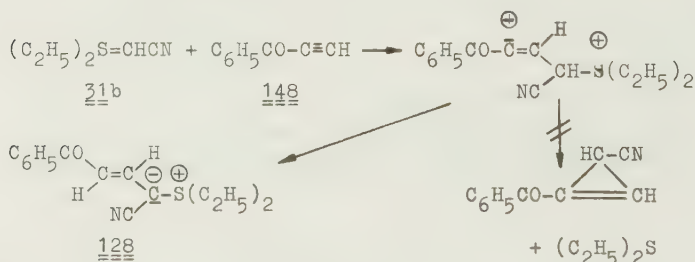


Gleichung 64

IX. UMSETZUNGEN VON AKTIVIERTEN ACETYLENVERBINDUNGEN

ZU NEUEN VINYLSTABILISIERTEN YLIDEN

a. Aktivierte Acetylene sind ebenso einem Angriff durch nucleophile Reagenzien zugänglich wie polarisierte Olefine⁷³⁻⁷⁶). Die Erwartung, bei Verwendung von Sulfonyliden als Nucleophile unter Abspaltung von Dialkylsulfid bzw. Dialkylsulfoxid zu Cyclopropenderivaten⁷⁴) zu gelangen, konnte nicht bestätigt werden. Erhalten wurden in den meisten Fällen 1 : 1-Addukte, die substituierte vinyloge neue Schwefelylide darstellten. Als erste Verbindung dieser Reihe wurde Benzoylacetylen (148) mit Cyano-diäthylsulfonium-methylid umgesetzt, um in einer unabhängigen Synthese das im Kap. VII, S. 61 erwähnte, dort aus 1-Methylmercapto-2-benzoyl-äthylen (127) und 31b dargestellte neue zu 74 vinyloge Ylid 128 als Vergleichssubstanz zu erhalten:



Gleichung 65

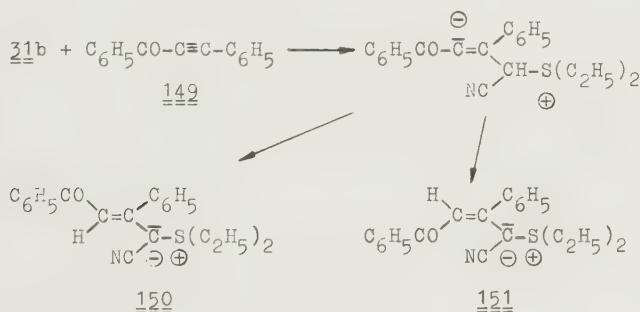
73) A.G.Hortmann, J.Amer.chem.Soc. 87, 4972 (1965)

74) J.Ido u.Y.Kishida, Tetrahedron Letters 16, 1787 (1966)

75) C.Kaiser, B.M.Trost, J.Beeson u. J.Weinstock, J.org.Chem. 30, 3972 (1965)

76) B.M.Trost, J.Amer.chem.Soc. 89, 138 (1967)

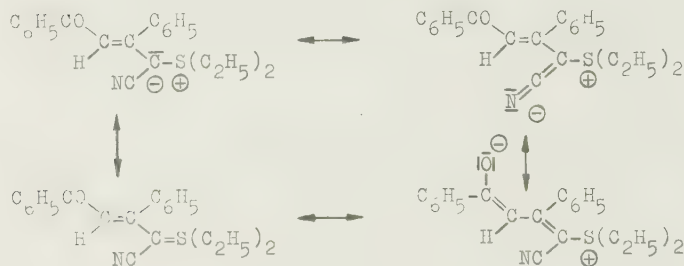
Die Verbindung 128 fiel aus Essigester/Cyclohexan in rubinrot schimmernden Kristallen an, jedoch NMR-, IR-Spektren, CH-Analyse und Schmelzpunkt zeigten die Identität mit 128 aus Gl. 54 (S. 61). Offenbar wurde ein bei der Reaktion entstehender roter Farbstoff eingelagert und blieb auch während der Reinigungsoperation adsorbiert. Ganz analog verläuft die Umsetzung von Benzoyl-phenylacetylen (149) mit 31b:



Gleichung 66

Hier hat jedoch die Benzoylgruppe, deren Bindung an das benachbarte C-Atom nun nicht mehr über eine σ -Bindung aus linearem sp -, sondern aus trigonalem sp^2 -Hybridorbital erfolgt, die Möglichkeit, sich cis oder trans zu der neu addierten Ylidgruppierung einzustellen. Beide Konfigurationen 150 und 151 sind sterisch vergleichbar begünstigt; bei 128 war dies nicht der Fall. Das NMR-Spektrum zeigt auch neben den aromatischen Protonen (10H), den in zwei Triplets und mehrere Quadrupletts aufgespaltenen Protonen der Äthylgruppen (10H) zwei Singulets für das

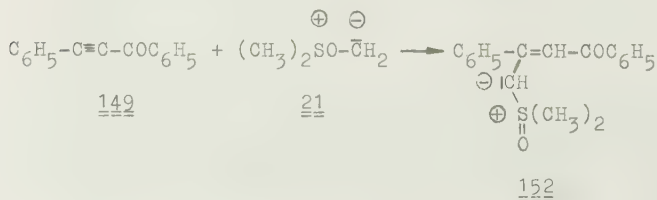
Vinylproton (1H) bei $\delta = 6,07$ ppm (69,5%) und $\delta = 6,95$ ppm (30,5%). Eine Zuordnung zu 150 oder 151 konnte nicht getroffen werden. In der Verbindung erfolgt weitgehende Ladungsdelokalisierung innerhalb folgender Grenzstrukturen:

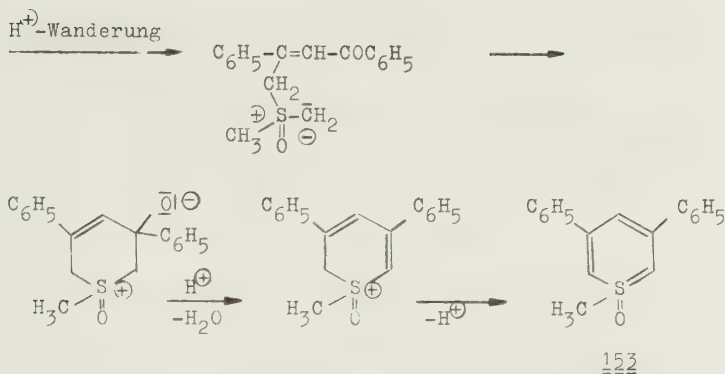


Gleichung 67

Es ist daher verständlich, daß die Reaktion beim Addukt stehenbleibt und nicht wie bei der Einwirkung von Sulfoxoniumylid auf aktivierte Doppelbindungen unter Abspaltung von Dialkylsulfid zum Dreiring führt.

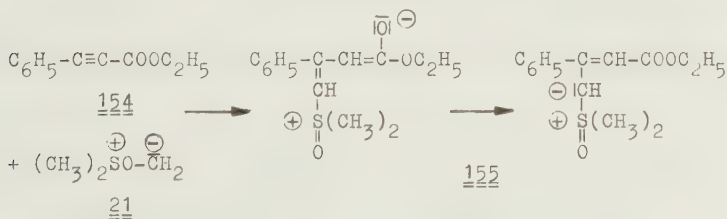
Eine interessante Folgereaktion des aus Benzoyl-phenylacetylen (149) und Dimethylsulfoxonium-methylid (21) gebildeten vinylstabilisierten Ylids 152 zu Thiabenzolderivaten (153) beobachtete A.G. Hortmann⁷³):





Gleichung 68

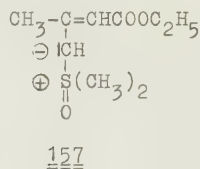
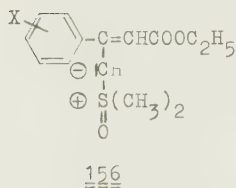
C. Kaiser, B.M. Frost, J. Beeson und J. Weinstock⁷⁵⁾ hatten versucht, durch Einwirkung von Dimethylsulfoxonium-methylid (21) auf Phenylpropioisäureäthylester (154) zu einem Cyclopropenderivat zu gelangen, erhielten jedoch ebenfalls das Vinyloge eines carbonylstabilisierten Ylids (155). Eine Weiterreaktion - wie sie A.G. Hortmann beschrieb - konnte infolge der geringeren Carbonylaktivität der Estergruppierung nicht festgestellt werden:



Gleichung 69

Phenylsubstituierte Derivate von 155 beschreiben J. Ide und Y. Kishida⁷⁴⁾ (156). S.R. Landor und N. Punja⁷¹⁾

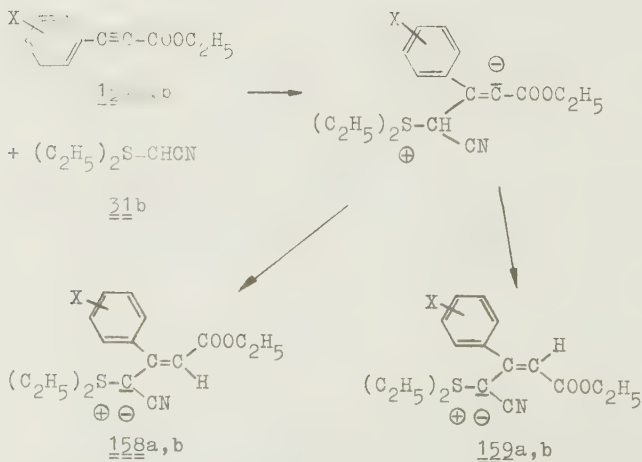
synthetisierten die entsprechende Methylverbindung (157):



X= p-CH₃, p-CH₃O, o-Cl, m-Cl, p-Cl

Diese schon bekannten Reaktionen ließen auch bei der Umsetzung von 31b mit Phenylpropionlsäure- bzw. p-Chlorphenylpropionlsäureäthylester (154a,b) positive Ergebnisse erhoffen. Es wurden zwei stabile, kristalline Verbindungen isoliert mit hoher thermischer Stabilität

(Fp_{158,159a} 178°, Fp_{158,159b} 208°):

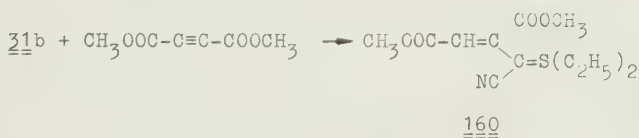


154a: X=H, b: X=p-Cl

Gleichung 70

Das NMR-Spektrum von 158a, 159a zeigt neben aromatischen Protonen (5H) und Äthylgruppenprotonen (mehrere Methyltripletts (9H) und Methylenquadrupletts (6H)) ein Vinylproton bei $\delta=5,07$ ppm (23%) und $\delta=5,80$ ppm (77%) an, ein Beweis für das Vorliegen eines cis-trans-Gemischs, beschrieben durch die Formeln 158 und 159.

Das Reaktionsprodukt (160) aus Acetylendicarbonsäuredimethylester und 31b konnte jedoch lediglich durch eine NMR-Aufnahme nach aufwendiger Reinigung über Säulenchromatographie identifiziert werden, da es sich innerhalb weniger Tage zu einer schwärzlichen Schmiere zersetzte:



Gleichung 71

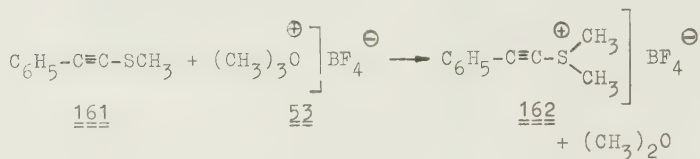
Die NMR-Aufnahme zeigt eine stereochemisch einheitliche Struktur: Methyltriplett $\delta=1,42$ ppm (3H), Methylenquadruplett $\delta=3,11$ ppm (2H), zwei Methylsingulets $\delta=3,7$ ppm (3H) und $\delta=3,95$ ppm (3H) sowie ein Singulett für das Vinylproton $\delta=5,47$ ppm (1H). Eine Zuordnung zur cis- oder trans-Konfiguration läßt sich nicht treffen.

b. Nach der Vorschrift von J. Gosselck, L. Beréss, H. Schenk und G. Schmidt^{77,78)} wurde aus

77) J. Gosselck, L. Beréss, H. Schenk u. G. Schmidt,
Angew. Chem. 77, 1140 (1965)

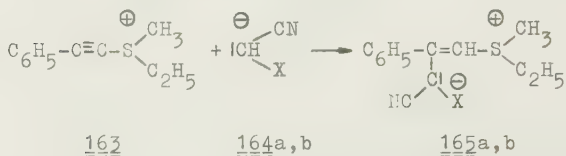
78) L. Beréss, Dissertation, Universität Gießen, 1966

Phenyläthynyl-methyl-sulfid⁷⁹⁾ und Trimethyloxonium-tetrafluoroborat (53) Phenyläthynyl-dimethylsulfonium-tetrafluoroborat (162) dargestellt:



Gleichung 72

Über die Reaktivität dieser Salze war bis vor kurzem nichts bekannt. Erst G. Schmidt⁵⁹⁾ berichtet über die Einwirkung nucleophiler Reagenzien wie z.B. Natriummalondinitril bzw. Cyanessigester (164) auf Phenyläthynyl-methyl-äthyl-sulfoniumsalz:



164a: X=CN, b: X=COOC₂H₅

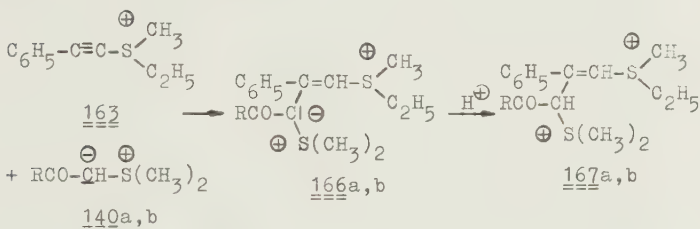
Gleichung 73

Es entstehen in beiden Fällen 1 : 1-Addukte aus dem Kation des Äthynylsulfoniumsalzes (163) und dem Anion der CH-aciden Verbindung (164). Bei 165a handelt es sich um das phenylsubstituierte Vinyloge eines von mehreren Arbeitsgruppen beschriebenen Sulfoniumylids (30) 18,19,55,80).

79) M. Schmidt u. V. Potschka, Naturwissenschaften 50, 302 (1963)

80) H. Nozaki, Z. Morita u. K. Kondô, Tetrahedron Letters 25, 2913 (1966)

In Analogie zu diesen Reaktionen setzte G. Schmidt auch acylstabilisierte Sulfoniumylide (140a,b) als nucleophile Reaktionspartner ein:

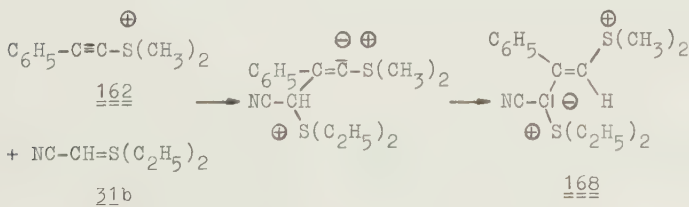


a: R=OC₂H₅, b: R=C₆H₅

Gleichung 74

Er konnte jedoch in keinem Fall trotz Arbeitens in protonenfreien Lösungsmitteln das intermediäre Ylidsalz 166a,b isolieren, sondern erhielt jeweils die entsprechenden Bis-sulfoniumsalze 167a und 167b.

Cyano-diäthylsulfonium-methylid (31b) reagiert in vergleichbarer Weise mit Phenyläthynyl-dimethylsulfonium-tetrafluoroborat,



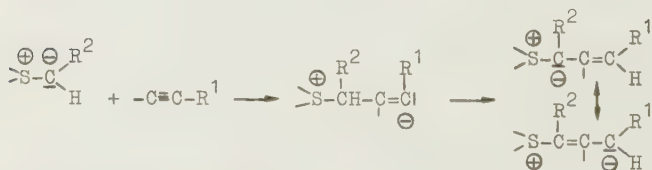
Gleichung 75

Die aus heißem Äthanol nach Zugabe von wenig Äther in Büscheln auskristallisierende Substanz vom Festpunkt 159°

erwies sich als das erwartete 1 : 1-Addukt 168; es konnte keine Protonierung zum Bis-sulfoniumsalz festgestellt werden und damit erstmalig ein vinyloges Ylidsalz isoliert werden.

In der Verbindung 168 erfolgt weitgehende Ladungsdelokalisierung, die die Inaktivität gegenüber einer Weiterreaktion verständlich macht. Das NMR-Spektrum wurde in Deuteroacetonitril aufgenommen und weist folgende Signale auf: Methyltriplett $\delta=1,29$ ppm (6H) und Methylenquadruplett $\delta=3,075$ ppm (4H) der Äthylgruppen, Methylsingulett $\delta=2,73$ ppm (6H), Vinylsingulett $\delta=5,37$ ppm (1H) und aromatische Protonabsorptionen (5H).

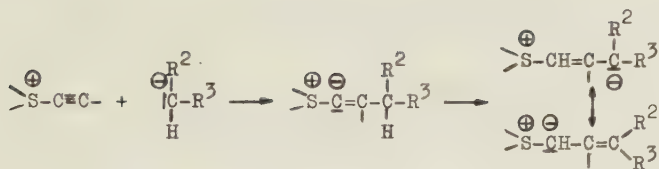
Alle diese in Kap. IX beschriebenen Verbindungen enthalten ein ähnliches, mesomeriefähiges System, das somit einerseits aus einem aktivierten, nicht salzartigen Acetylderivat unter der Einwirkung eines Sulfoniumylids (Gl. 76) und andererseits aus einem Äthynylsulfoniumsalz und dem Anion einer CH-aciden Verbindung (Gl.77a) bzw. als Sonderfall einem Sulfoniumylid (Gl.77b) zugänglich ist (vgl.Gl.65,73,75):



$\text{R}^1 = \text{z.B. C}_6\text{H}_5\text{CO}$, $\text{R}^2 = \text{CN}$

Gleichung 76

:



Gleichung 77a: $\text{R}^2, \text{R}^3 = \text{z.B. CN}$

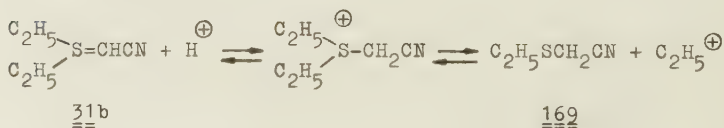
Gleichung 77b: $\text{R}^2 = \text{CN}, \text{R}^3 = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}^{\oplus}$

Allgemein ist R ein Substituent, der durch Aufnahme von Elektronen an der Mesomerie teilnehmen kann.

X. REAKTION VON CYANO-SULFONIUM-METHYLID MIT
NICHTAKTIVIERTEN MEHRFACHBINDUNGSSYSTEMEN

Reaktionen von Sulfoniumyliden mit nichtaktivierten Dreifach- und Doppelbindungssystemen führen nicht im Sinne von Michael-Addition zu vinylstabilisierten Sulfoniumbetainen bzw. Cyclopropanen.

Hingegen konnte überraschenderweise im Falle der Umsetzung von Cyano-diäthylsulfonium-methylid mit Phenylacetylen bzw. Acetylen in Chloroform (protonenfreies Lösungsmittel) neben wenig schmierigem Zersetzungsprodukt in hohen Ausbeuten und im Falle der Umsetzung mit Äthylen fast quantitativ Äthylmercaptoacetonitril isoliert werden. Dieser Zerfall eines Ylids ist jedoch nur möglich in Gegenwart eines Protonendonators, da eine Entalkylierung einer Sulfoniumverbindung nur aus der Salzstruktur wegen der starken Polarisierung der C-S⁺-Bindung in Richtung auf den positivierten Schwefel erfolgen kann. Ein benachbartes, carbanionisches Ylidkohlenstoffatom vermindert die Positivierung des Schwefels, damit jedoch auch die Polarisierung der Bindung und Alkylierungstendenz der Sulfoniumverbindung.



Gleichung 78

XI. ZUSAMMENFASSUNG

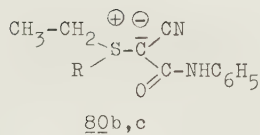
1. Aus Alkyl(Aryl)mercaptoacetonitril, Methylmercaptosenfö1, Methylmercaptonitromethan, Chlormethyl-methylsulfid und Methylmercaptoacetamid wurden durch Umsetzung mit verschiedenen Alkylierungsmitteln die entsprechenden Sulfoniumsalze synthetisiert.

Ein präparativ einfacher Weg zur Darstellung der noch nicht beschriebenen Cyano-äthyl-alkyl(aryl)-sulfonium-methylide (31) wurde gefunden. Er verläuft über die Deprotonierung der Sulfoniumsalze in wäßriger Natronlauge. Die Ylide (ölige Substanzen) werden sofort nach Bildung durch Aufnahme im unterschichteten Chloroform der Natronlauge entzogen und damit eine Verseifung der hydrolyseempfindlichen Nitrilgruppe verhindert. Die Reaktivität dieser neuen Sulfoniumylide (31) wird an ausgewählten Reaktionen beobachtet und mit der schon bekannter Sulfoniumylide verglichen.

2. Acylierungsmittel (Säurechloride, Säureanhydride) reagieren mit Cyano-äthyl-alkyl(aryl)-sulfonium-methyliden zu cyanoacylstabilisierten, neuen Sulfoniumyliden, deren Nucleophilie durch Delokalisierung der negativen Ladung des Ylidkohlenstoffs noch weiter herabgesetzt ist. Sie sind einer weiteren Acylierung nicht mehr zugänglich.

Phenylisocyanat und Phenylsenfö1 bilden mit 31

1 : 1-Addukte (80b,c).



An dem Umsetzungsprodukt 80b,c aus Phenylisocyanat und Cyano-diäthylsulfonium-methylid (31b) bzw. Cyano-äthylphenyl-sulfonium-methylid (31c) wird die magnetische Nichtäquivalenz von Methylenprotonen in Nachbarschaft zu einem Sulfoniumschwefel diskutiert.

3. Polare, zur Michael-Addition befähigte Doppelbindungssysteme reagieren in einer $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktion mit 31 über 1,4-Sulfoniumbetaine zu cyanosubstituierten Cyclopropanen. Im Gegensatz zu bisher bekannten Ergebnissen wurden im Falle der Umsetzung von 31 mit Benzalmalodinitril bzw. Benzalmalonsäurediäthylester $\text{H}^1\text{-H}^2\text{-cis-Iso-}$ mere isoliert (Gl.45,S.45).

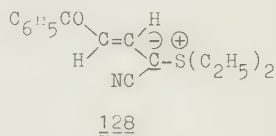
trans-1,2-Dibenzoyläthylen bildet mit 31 das entsprechende trans-Cyclopropan. Durch Analyse des NMR-Spektrums konnten die Absorptionen des ABX-Teils den einzelnen Cyclopropylprotonen zugeordnet werden (Gl.46,S.50). Als präparative Variante wurde Benzalacetophenon mit 31 in einer "Eintopf"-Reaktion umgesetzt: das Ausgangssalz wurde mit Natronlauge zum Ylid umgesetzt, das sofort mit im unterschichteten Chloroform gelösten Benzalacetophenon zum 1-Cyano-2-benzoyl-3-phenyl-cyclopropan weiterreagierte.

4. Durch Übertragung der Cyclopropansynthese auf

aktivierte, 1,1,2-trisubstituierte Vinylthioäther konnte eine Reihe 1,1,2,3-tetrasubstituierter, cis- und trans-konfigurierter Cyclopropylsulfide dargestellt werden. Die Zuordnung zur H¹-H²-cis- oder trans-Konfiguration geschah aufgrund der Kopplungskonstanten (Kap. VII, S. 59ff.).

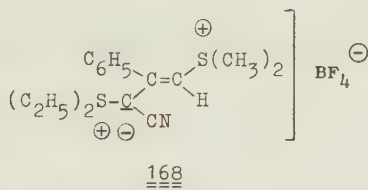
5. Ein cyanosubstituiertes Cyclopropylsulfoniumsalz wurde durch Umsetzung von Vinylthiophanium-bromid (37) mit 31 unter Abspaltung von Thiophan synthetisiert. (Gl. 63, S. 74).

6. Durch elektronenziehende Gruppen aktivierte Äthinylverbindungen reagieren mit Cyano-diäthylsulfonium-methyld (31b) zu neuen mesomeriestabilisierten Sulfoniumylenen (z.B. 128). Eine Weiterreaktion zu Cyclopropenderivaten unterbleibt (Gl. 65, S. 76).



Die aus Benzoylacetylen und 31b sowie aus 1-Methylmercapto-2-benzoyl-äthylen und 31b unter Methylmercaptanabspaltung zugängliche Verbindung 128 erwies sich als trans-konfiguriert. Bei fast allen anderen Umsetzungen in dieser Reihe konnten cis-, trans-Gemische beobachtet werden.

Phenyläthynyl-dimethylsulfoniumsalz reagiert mit 31b
zum vinylstabilisierten Bis-sulfonium-methylid (168,
Gl. 75, S. 83).



B. EXPERIMENTELLER TEIL

Für die CH-Bestimmungen wurde eine Mikro- und Halbmikro-Verbrennungsapparatur Typ "Standard" der Firma HERAEUS, Hanau, benutzt.

Alle Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte sind unkorrigiert.

Die IR-Spektren wurden mit einem Infrarot-Gitterspektrophotometer PERKIN ELMER 225 aufgenommen.

Die NMR-Spektren wurden mit einem VARIAN A 60 und einem JEOL 100MHz aufgenommen.

Als innerer Standard diente Tetramethylsilan (TMS).

Als Abkürzungen wurden verwendet: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quadruplett, m = Multiplett; LM = Lösungsmittel.

Chemische Verschiebungen werden in δ -Werten (ppm) angegeben.

Cyanomethyl-methyl-äthyl-sulfonium-tetrafluoroborat (43a)

Zu einer Lösung von 36,5 g (0,419 Mol) Methylmercaptoacetonitril in 150 ml Methylenchlorid wurden bei Raumtemperatur auf einmal 80 g (0,421 Mol) Triäthylxonium-tetrafluoroborat gegeben. Schon nach einer halben Stunde wurde eine leichte Trübung beobachtet, nach zwei bis drei Stunden war die Reaktion beendet. Die ausgefallenen farblosen Kristalle wurden abgesaugt und aus wenig

Methanol umkristallisiert.

Rohausbeute: 67,6 g (79,4% d.Th.)

Fp. 87°

Das Produkt fiel fast analysenrein an und wurde ohne Umkristallisation eingesetzt.

CH-Analyse des Rohprodukts:

$C_5H_{10}NS]BF_4$ (203,0)

Ber. C 29,58 H 4,96

Gef. C 30,32 H 5,13

NMR: C_2H_5 (1,49 ppm, t, 3H; 3,44 ppm, q, 2H); CH_3 (3,0 ppm, s, 3H); $-CH_2-$ (4,45 ppm, s, 2H); LM: CD_3CN

Zur Identifizierung wurde aus wäßriger Lösung mit Pikrinsäure das Pikrat gefällt. Es fiel in langen gelben Nadeln und wurde aus Methanol umkristallisiert.

Fp. 113°

$C_5H_{10}NS]C_6H_2N_3O_7$ (344,2)

Ber. C 38,37 H 3,51

Gef. C 38,77 H 3,75

Cyanomethyl-diäthylsulfonium-tetrafluoroborat (43b)

Zu 47,8 g (0,47 Mol) Äthylmercaptoacetonitril, gelöst in 150 ml Methylenchlorid, wurden 90 g (0,474 Mol) Triäthyl-oxonium-tetrafluoroborat gegeben. Nach drei Stunden Rühren bei Raumtemperatur war die Reaktion beendet. Bei verschiedenen Ansätzen fiel das Produkt als Öl an (zwei Phasen), bei anderen sofort als kristallines Salz. In ersterem Fall konnte die Verbindung durch Zugabe von abs. Äthanol (Zerlegung von nicht umgesetztem Triäthyl-oxoniumsalz) zur Kristallisation gebracht werden. Umkristallisation erfolgte aus abs. Äthanol.

Ausbeute: 91 g (89,2% d.Th.)

Fp. 65°

$C_6H_{12}NS \left] BF_4 \right. (217,0)$

Ber. C 33,20 H 5,57

Gef. C 33,18 H 5,32

NMR: C_2H_5 (1,67 ppm, t, 6H; 3,83 ppm, q, 4H); $-CH_2-$ (4,96 ppm, s, 2H); LM: $(CD_3)_2CO$

Aus äthanolischer Lösung fiel ein Pikrat. Lange gelbe Nadeln aus abs. Äthanol.

Fp. 99-100°

$C_6H_{12}NS - C_6H_2N_3O_7 (358,3)$

Ber. C 40,22 H 3,94

Gef. C 40,16 H 3,98

NMR: C_2H_5 (1,71 ppm, t, 6H; 3,99 ppm, q, 4H); $-CH_2-$ (5,34 ppm, s, 2H); Pikrinsäureprotonen (10,6 ppm, s, 2H);

LM: CD_3CN

Cyanomethyl-äthyl-phenyl-sulfonium-tetrafluoroborat (43c)

12,3 g (0,0824 Mol) Phenylmercaptoacetonitril in 50 ml Methylenchlorid wurden mit 24 g (0,126 Mol) Triäthyloxonium-tetrafluoroborat versetzt. Die Lösung färbte sich im Laufe von vier Stunden bei Raumtemperatur blutrot. Das Methylenchlorid wurde abdestilliert und dem zurückbleibenden roten Öl über Nacht abs. Alkohol hinzugefügt, um nicht umgesetztes Oxoniumsalz zu zerlegen. Nach dem Auflösen des Produkts in heißem Äthanol und Klären mit Tierkohle blieb ein helles Öl zurück, das nach ca. vier Tagen kristallisierte.

Rohausbeute: 13 g (59,5% d.Th.)

Fp. 52°

NMR: C_2H_5 (1,42 ppm, t, 3H; 3,94 ppm, q, 2H); $-CH_2-$ (4,78 ppm, s, 2H); C_6H_5 (8,18-7,77 ppm, m, 5H); LM: CD_3CN

Mit wäßriger Pikrinsäure konnte ein Pikrat gefällt werden.

Fp. 132°

$C_{10}H_{12}NS$	$C_6H_2N_3O_7$ (406,4)	Ber. C 47,29	H 3,47
		Gef. C 47,51	H 3,53

NMR: C_2H_5 (1,42 ppm, t, 3H; 4,13 ppm, q, 2H); $-CH_2-$ (5,48 ppm, s, 2H); C_6H_5 (8,5-7,97 ppm, m, 5H); Pikrinsäureprotonen (8,8 ppm, s, 2H); LM: $(CD_3)_2SO$

Cyanomethyl-dimethylsulfonium-methylsulfat (46)

5 g (0,057 Mol) Methylmercaptoacetonitril wurden 24 Stunden in 30 ml (0,316 Mol) Dimethylsulfat bei Raumtemperatur stehengelassen. Nach dreimaligem Digerieren mit Äther wurden 10 g eines farblosen Öls isoliert.

Ausbeute: 10 g (82,2% d.Th.)

Zur Identifizierung wurde ein Pikrat aus wäßriger Lösung gefällt und aus Methanol umkristallisiert.

Fp. 125°

C_4H_8NS	$C_6H_2N_3O_7$ (330,3)	Ber. C 36,37	H 3,05
		Gef. C 36,62	H 3,07

NMR: CH_3 (3,08 ppm, s, 6H); $-CH_2-$ (4,7 ppm, s, 2H); Pikrinsäureprotonen (8,63 ppm, s, 2H); LM: $(CD_3)_2SO$

Umsetzung von Methylmercaptoacetonitril mit Methyljodid

11,5 g (0,132 Mol) Methylmercaptoacetonitril wurden mit

38 g (0,27 Mol) Methyljodid 48 Stunden bei Raumtemperatur und vier Stunden bei Rückflußtemperatur reagieren lassen. Die ausgefallene Substanz wurde abgesaugt, mit Chloroform gewaschen und aus Methanol umkristallisiert. Fp. 225° (sublimiert)

Im IR-Spektrum wurde keine CN-Absorption beobachtet.

CH-Analyse, Fp., IR-Spektrum wiesen auf Trimethylsulfonium-jodid hin.

Ausbeute: 5,6 g (20,7% d.Th.)

C_3H_9SJ (204,1)

Ber. C 17,66 H 4,45

Gef. C 18,23 H 4,50

Isothiocyاناتomethyl-dimethylsulfonium-tetrafluoroborat
(65)

2,5 g (0,021 Mol) Methylmercaptosenfö1 wurden in 15 ml Methylenchlorid mit 3,5 g (0,0237 Mol) Trimethyloxonium-tetrafluoroborat versetzt, drei Stunden bei Raumtemperatur röhren lassen und über Nacht stehengelassen. Das ausgefallene farblose kristalline Salz wurde abgesaugt, dreimal mit Äther gewaschen und aus Methanol umkristallisiert.

Ausbeute: 3 g (64,6% d.Th.)

Fp. 115°

$C_4H_8NS_2]BF_4$ (221,1)

Ber. C 21,73 H 3,36

Gef. C 21,47 H 3,57

NMR: CH_3 (3,06 ppm, s, 6H); $-CH_2-$ (4,91 ppm, s, 2H);

LM: CD_3CN

Carbamoylmethyl-dimethylsulfonium-hydrogensulfat (51)

0,4 g (3,8 mMol) Methylmercaptoacetamid wurden ca. zwei Tage mit 3 ml (31,5 mMol) Dimethylsulfat bei Raumtemperatur stehengelassen. Das Salz (51) kristallisierte in feinen farblosen Nadeln aus und wurde mehrmals mit Äther gewaschen.

Ausbeute: 0,6 g (72,7% d.Th.)

Fp. 110°

$C_4H_{10}NOS$] HSO_4 (217,3)

Ber. C 22,11 H 5,10

Gef. C 22,11 H 5,12

NMR: CH_3 (2,98 ppm, s, 6H); $-CH_2-$ (4,53 ppm, s, 2H);

NH_2 (7,87 ppm, 8,22 ppm, 2H); HSO_4 (9,56 ppm, s, 1H);

LM: $(CD_3)_2SO$

Mit Pikrylsulfonsäure fiel aus wäßriger Lösung ein Salz, das aus wenig Acetonitril, dem zum vollständigen Ausfällen etwas Äther zugegeben wurde, umkristallisiert wurde.

Fp. 200°

$C_4H_{10}NOS$] $C_6H_2N_3O_9S$ (412,4)

Ber. C 29,13 H 2,93

Gef. C 29,22 H 3,12

NMR: CH_3 (2,93 ppm, s, 6H); $-CH_2-$ (4,45 ppm, s, 2H);

NH_2 (7,91 ppm, 8,17 ppm, 2H); Pikrylsulfonsäureprotonen (8,99 ppm, s, 2H); LM: $(CD_3)_2SO$

Chloromethyl-methyl-äthyl-sulfonium-tetrafluoroborat (52)

25 g (0,132 Mol) Triäthylxonium-tetrafluoroborat wurden in 70 ml Methylenchlorid gelöst und mit 14 g (0,145 Mol) Chlormethyl-methyl-sulfid versetzt. Nach wenigen Minuten

schon erfolgte eine Trennung in zwei flüssige Phasen. Das Methylenchlorid wurde dekantiert und das ölige Salz mehrmals mit Äther gewaschen.

Ausbeute: 16 g (57,0% d.Th.)

Zur Identifizierung wurde ein Pikrat aus der wäßrigen Salzlösung gefällt; es konnte aus Äthanol umkristallisiert werden.

Fp. 139°

$C_{10}H_{12}N_3O_7Cl$ (321,7)

NMR: C_2H_5 (1,49 ppm, t, 3H; 3,53 ppm, q, 2H); CH_3 (3,02 ppm, s, 3H); $-CH_2-$ (5,48 ppm, s, 2H); Pikrinsäureprotonen (8,8 ppm, s, 2H); LM: CD_3CN

Mit Kalignost (Natriumtetraphenylborat) wurde aus wäßriger Lösung ein Tetraphenylborat gefällt und aus Acetonitril umkristallisiert.

Fp. 213°

$C_4H_{10}SCl \cdot B(C_6H_5)_4$ (444,9)

Ber. C 75,59 H 6,80

Gef. C 75,65 H 6,82

Nitromethyl-methylsulfonium-tetrafluoroborat (54)

6,6 g (0,0616 Mol) Nitromethyl-methyl-sulfid wurden in 60 ml Methylenchlorid gelöst und auf einmal mit 13 g (0,0876 Mol) Trimethyloxonium-tetrafluoroborat versetzt (Suspension). Nach ca. einer halben Stunde entstand ein schmieriges Produkt (Gemisch aus ungelöstem Trimethyloxoniumsalz und neu entstandenem 54). Nach 24 Stunden wurden 30 ml abs. Äthanol hinzugegeben und 48 Stunden stehengelassen. Ungelöst blieb eine kristalline, äußerst

hygroskopische, farblose Substanz.

Rohausbeute: 3,5 g (27,2% d.Th.)

Zur Identifizierung wurde ein Pikrat aus wäßriger Lösung gefällt und aus abs. Äthanol umkristallisiert.

Fp. 126°

$C_3H_8NO_2S$] $C_6H_2N_3O_7$ (350,3) Ber. C 30,86 H 2,88

Gef. C 31,24 H 2,86

NMR: CH_3 (3,21 ppm, s, 6H); $-CH_2-$ (6,53 ppm, m, 2H); Pikrinsäureprotonen (8,83 ppm, s, 2H); LM: CD_3CN

Cyano-methyl-äthyl-sulfonium-methylid (31a)

5,6 g (0,0275 Mol) Cyanomethyl-methyl-äthyl-sulfonium-tetrafluoroborat wurden in 35 ml Chloroform suspendiert, bei ca. 0° (gekühlt mit Eis) mit 20 ml 2n-NaOH (0,04 Mol) versetzt und eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt. In einem Schneidetrichter wurde die chloroformische Lösung abgetrennt, zweimal mit Wasser gewaschen und ungefähr zehn Minuten mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms im Rotationsverdampfer wurden 2,8 g (88,4% d.Th.) gelbes Öl isoliert. Das Ylid ist im Gefrierschrank über den Beobachtungszeitraum (zwei Monate) hinaus unzersetzt haltbar, bei Raumtemperatur wurde schon nach wenigen Stunden eine Verfärbung nach Braun beobachtet. Es ist wegen seiner Instabilität nicht destillierbar. Die Substanz wurde anhand ihrer IR- und NMR-Spektren sowie ihrer Folgeprodukte eindeutig bestimmt.

C_5H_9NS (115,2)

NMR: C_2H_5 (1,34 ppm, t, 3H; 2,89 ppm, q, 2H); CH_3 (2,66 ppm, s, 3H); =CH- (1,89 ppm, s, 1H); LM: $CDCl_3$

Die meisten mit 31a durchgeführten Reaktionen wurden in der getrockneten chloroformischen Lösung ohne vorherige Isolierung des Ylids durchgeführt.

Cyano-diäthylsulfonium-methylid (31b)

9,0 g (0,0414 Mol) Cyanomethyl-diäthylsulfonium-tetrafluoroborat in 50 ml Chloroform suspendiert, wurden mit 30 ml 2n-NaOH (0,06 Mol) eine Stunde unter Eiskühlung gerührt. Die Chloroformphase wurde nach zweimaligem Waschen mit Wasser ungefähr zehn Minuten mit Magnesiumsulfat getrocknet und sofort zur Umsetzung benutzt.

Für NMR- und IR-Messungen wurde bei einem Ansatz das Chloroform verdampft und das zurückbleibende fast farblose Öl spektroskopisch untersucht.

Ausbeute: 4,5 g (84,1% d.Th.)

$C_6H_{11}NS$ (129,2)

NMR: C_2H_5 (1,34 ppm, t, 6H; 2,82 ppm, q, 4H); =CH- (1,68 ppm, s, 1H); LM: $CDCl_3$ (s. Abb. 2, S. 26)

Cyano-äthyl-phenyl-sulfonium-methylid (31c)

0,6 g (2,2 mMol) Cyanomethyl-phenyl-äthyl-sulfonium-tetrafluoroborat, in 10 ml Chloroform suspendiert, wurden mit 5 ml 2n-NaOH (10 mMol) unter Eiskühlung eine Stunde gerührt, die Chloroformphase zweimal mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach Abdestillieren des Chloroforms

wurde das leicht gelbliche Öl NMR-spektroskopisch untersucht.

Ausbeute: 0,3 g (76,9% d.Th.)

$C_{10}H_{11}NS$ (177,3)

NMR: C_2H_5 (1,05 ppm, t, 3H; 3,2 ppm, q, 2H); C_6H_5 (7,7-7,3 ppm, m, 5H); =CH- (2,05 ppm, s, 1H); LM: $CDCl_3$

Für Umsetzungen wurde in allen Fällen das Ylid nicht isoliert, sondern die getrocknete Chloroformphase verwendet.

Cyano-benzoyl-methyl-äthyl-sulfonium-methylid (74)
(meth. I)

Zu 4,85 g (0,0421 Mol) Cyano-methyl-äthyl-sulfonium-methylid in 50 ml Chloroform wurde tropfenweise eine Lösung von 2,9 g (0,0206 Mol) Benzoylchlorid in 5 ml Chloroform unter Eiskühlung gegeben. Nach wenigen Minuten konnten ölige Tropfen, die auf der Chloroformphase schwammen, beobachtet werden (zurückgebildetes Cyanomethyl-methyl-äthyl-sulfoniumsalz). Nach einer Stunde Reaktion bei Eis-temperatur und einer Stunde bei Raumtemperatur war die Umsetzung beendet. Das Chloroform wurde im Rotationsverdampfer abgezogen. Der zurückbleibende goldgelbe Sirup wurde durch Reiben zur Kristallisation gebracht und mit heißem Essigester zweimal ausgelaugt; durch Zugabe von Cyclohexan zur heißen Lösung bis zur ersten Trübe und darauffolgende Kristallisation ließ sich 74 rein gewinnen. Ausbeute: 2,5 g (55,3% d.Th.)

Fp. 83°

$C_{12}H_{13}NOS$ (219,3)

Ber. C 65,72 H 5,98

Gef. C 65,56 H 6,06

NMR: C_2H_5 (1,37 ppm, t, 3H; 3,31 ppm, q, 2H); CH_3 (2,82 ppm, s, 3H); C_6H_5 (8,1-7,5 ppm, m, 5H); LM: $CDCl_3$

Cyano-benzoyl-methyl-äthyl-sulfonium-methylid (74)
(Meth. II)

Eine Lösung von 4,85 g (0,0421 Mol) Cyano-methyl-äthyl-sulfonium-methylid und 4,7 g (0,0207 Mol) Benzoessäure-anhydrid in 50 ml Chloroform wurden bei Eistemperatur acht Stunden gerührt und anschließend über Nacht stehen gelassen. Die Lösung färbte sich dunkel. Nach dem Verdampfen des Chloroforms, Aufnehmen des Ylids in heißem Essigester und Fällern mit Cyclohexan wurde das bräunliche Öl kristallin. Die Reinigungsoperation (Lösen in heißem Essigester, Klären mit Tierkohle, Fällern mit Cyclohexan) mußte dreimal durchgeführt werden.

Reinausbeute: 1 g (22,0% d.Th.)

Fp. 83°

Das IR-Spektrum ist identisch mit dem der nach Meth. I dargestellten Verbindung. Meth. I ist empfehlenswerter, da die Ausbeute größer ist und die Substanz sofort reiner anfällt.

Cyano-N-phenylcarbamoyl-methyl-äthyl-sulfonium-methylid
(80a)

Zu 4,85 g (0,0421 Mol) Cyano-methyl-äthyl-sulfonium-methylid in 50 ml Chloroform wurden innerhalb von fünf Minuten 4,8 g (0,0402 Mol) Phenylisocyanat in 10 ml Chloroform unter Eiskühlung zugetropft. Schon nach zehnmütigem Rühren bei 0° fielen farblose Kristalle an, nach

einer halben Stunde war die Reaktion beendet. Das Produkt wurde abgesaugt und aus abs. Äthanol umkristallisiert.

Ausbeute: 5,1 g (54,1% d.Th.)

Fp. 160° (Zers.)

$C_{12}H_{14}N_2OS$ (234,3)

Ber. C 61,52 H 6,02

Gef. C 61,59 H 6,10

NMR: C_2H_5 (1,25 ppm, t, 3H; 3,22 ppm, q, 2H); CH_3 (2,85 ppm, s, 3H); C_6H_5 (7,8-6,9 ppm, m, 5H); NH (8,75 ppm, s, 1H);

LM: $(CD_3)_2SO$

Cyano-N-phenylthiocarbonyl-methyl-äthyl-sulfonium-methylid

(88)

Zu 2,7 g (0,0234 Mol) Cyano-methyl-äthyl-sulfonium-methylid in 40 ml Chloroform wurden unter Eiskühlung auf einmal 3,2 g (0,0236 Mol) Phenylsenföhl gegeben. Nach zwei Stunden Reaktion bei Eis- und vier Stunden bei Raumtemperatur war die Umsetzung beendet. Es folgte Abdampfen des Chloroforms (ein gelbes Öl blieb zurück), Aufnehmen in heißem Essigester und Fällern mit Cyclohexan.

Rohausbeute: 3,5 g

Nach weiteren Reinigungsoperationen: Reinausbeute: 1,7 g (29% d.Th.) an gelbem, feinkristallinem Pulver.

Fp. 112° (Zers.)

$C_{12}H_{14}N_2S_2$ (250,4)

Ber. C 57,56 H 5,64

Gef. C 58,01 H 5,64

NMR: C_2H_5 (1,37 ppm, t, 3H; 3,17 ppm, q, 2H); CH_3 (2,7 ppm, s, 3H); C_6H_5 (7,77-7,23 ppm, m, 5H); NH (8,42 ppm, s, 1H);

LM: $CDCl_3$

Cyano-N-phenylcarbamoyl-diäthylsulfonium-methylid (80b)

Zu 4,3 g (0,0332 Mol) Cyano-diäthylsulfonium-methylid in 50 ml Chloroform wurden unter Eiskühlung 4 g (0,0335 Mol) Phenylisocyanat in 10 ml Chloroform auf einmal hinzugegeben. Nach zwei Stunden Reaktion bei Eis- und zwei Stunden bei Raumtemperatur wurde die klare, wasserhelle Lösung eingedampft. Es blieben derbe, farblose Kristalle zurück, die einmal aus Essigester und zweimal aus abs. Äthanol umkristallisiert wurden.

Ausbeute: 6,6 g (69,9% d.Th.)

Fp. 125°

$C_{13}H_{16}N_2OS$ (248,4)

Ber. C 62,87 H 6,49

Gef. C 62,72 H 6,97

NMR₁: C_2H_5 (1,35 ppm, t, 6H; 2,83 u. 3,04 u. 3,36 u. 3,56 ppm, 4q, 4H (magnetisch nicht äquivalente Methylenprotonen), $J_{AX}=J_{BX}=7,5\text{Hz}$, $J_{AB}=12,3\text{Hz}$); C_6H_5, NH (7,56-6,97 ppm, m); LM: $CDCl_3$

NMR₂: C_2H_5 (1,24 ppm, t, 6H; 3,17 ppm, q, 4H); C_6H_5 (7,7-6,74 ppm, m, 5H); NH (8,65 ppm, s, 1H); LM: $(CD_3)_2SO$

Cyano-acetyl-diäthylsulfonium-methylid (78)

Zu 4,3 g (0,0332 Mol) Cyano-diäthylsulfonium-methylid in 50 ml Chloroform wurden bei Raumtemperatur 1,3 g (0,0165 Mol) frisch destilliertes Acetylchlorid in 5 ml Chloroform zugetropft. Nach vier Stunden Reaktion wurde das Chloroform abgedampft, der Rückstand zweimal mit heißem Essigester ausgelaugt und nach Einengen der Lösung mit

Cyclohexan gefällt. Das ausgefallene bräunliche Öl wurde nicht kristallin, deshalb wurde es destilliert.

Ausbeute: 1,2 g (45,7% d.Th.)

Kp_{0,2} 175° (leichte Zersetzung, s. CH-Analyse)

Nach NMR-Spektrum und CH-Analyse wurde leicht verunreinigtes 78 isoliert.

C₈H₁₃NOS (171,3)

Ber. C 56,10 H 7,65

Gef. C 54,41 H 7,18

NMR: C₂H₅(1,38 ppm, t, 6H; 3,3 u. 3,36 ppm, 2q, 4H);

CH₃(2,15 ppm, s, 3H); LM: CCl₄

Cyano-N-phenylcarbamoyl-äthyl-phenyl-sulfonium-methylid
(80c)

Zu 3,85 g (0,0217 Mol) Cyano-äthyl-phenyl-sulfonium-methylid in 40 ml Chloroform wurden unter Eiskühlung 2,8 g (0,0235 Mol) Phenylisocyanat in 6 ml Chloroform gegeben. Hierauf wurde bei Raumtemperatur drei Stunden gerührt. Nach dem Abdampfen des Chloroforms wurde die halbfeste Masse mit Cyclohexan gewaschen und aus sehr wenig abs. Alkohol umkristallisiert (unter großen Verlusten, die Substanz konnte aber immer wieder aus der Mutterlauge zurückgewonnen werden).

Ausbeute: 3,5 g (54,4% d.Th.)

Fp. 142°

C₁₇H₁₆N₂OS (296,4)

Ber. C 68,89 H 5,44

Gef. C 68,38 H 5,53

NMR: C₂H₅(1,48 ppm, t, 3H; 3,42 u. 3,55 u. 3,80 u. 3,93 ppm,

4q, 2H(magnetisch nicht äquivalente Methylenprotonen), J_{AX}=J_{BX}=7,7Hz, J_{AB}=13Hz); C₆H₅,NH

(8,16-7,2 ppm, m); LM: CDCl₃

1,1,2-Tricyano-3-phenyl-cyclopropan (107a)

Zu 2,5 g (0,0193 Mol) Cyano-diäthylsulfonium-methylid in 50 ml Chloroform gibt man unter Eiskühlung portionsweise 3 g (0,0194 Mol) Benzalinalodinitril. Nach wenigen Augenblicken schon fällt ein farbloser Niederschlag. Zur Vervollständigung der Fällung wurde noch zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die farblosen Kristalle wurden abfiltriert und aus abs. Äthanol/wenig Acetonitril umkristallisiert.

Ausbeute: 2,4 g (64,4% d.Th.)

Fp. 168°

$C_{12}H_7N_3$ (193,2)

Ber. C 74,60 H 3,65

Gef. C 74,37 H 3,80

NMR: Cyclopropylprotonen(3,65 ppm,d,1H; 3,862 ppm,d,1H,

$J_{ABcis}=10,1\text{Hz}$, $\nu_A-\nu_B=18,1\text{Hz}$); C_6H_5 (7,7-7,63 ppm,5H);

LM: CD_3CN (s.Abb.4,S.47)

1-Cyano-2,2-diäthoxycarbonyl-3-phenyl-cyclopropan (107b)

Zu 4,3 g (0,0332 Mol) Cyano-diäthylsulfonium-methylid, gelöst in 50 ml Chloroform, wurden 8,3 g (0,0334 Mol) Benzalmalonsäurediäthylester gegeben. Nach 3,5 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde die gelbliche Lösung eingengt und der Rückstand fraktioniert.

Ausbeute: 8 g (83,4% d.Th.)

Kp_{0,01} 168-178°

$C_{16}H_{17}NO_4$ (287,3)

Ber. C 66,89 H 5,96

Gef. C 66,67 H 5,98

NMR: H-H-cis-Produkt: C_6H_5 (5H); C_2H_5 (10H, Tripletts und Quadrupletts in den erwarteten Bereichen); Cyclopropylprotonen (2,965 ppm, d, 1H; 2,902 ppm, d, 1H;

$J_{AB}=9,8\text{Hz}$, $\nu_A-\nu_B=38\text{Hz}$); LM: CCl_4

Zwei AB-Quartetts im Cyclopropylprotonenbereich in diesem Spektrum wurden als trans-Verbindung gedeutet (3,685 ppm, d; 3,05 ppm, d; $J_{AB}=7,8\text{Hz}$, $\nu_A-\nu_B=38\text{Hz}$)

1-Cyano-2,3-dibenzoyl-cyclopropan (111e)

1,44 g (0,0111 Mol) Cyano-diäthylsulfonium-methylid in 50 ml Chloroform wurden bei Raumtemperatur mit 2,63 g (0,0111 Mol) trans-Dibenzoyläthylen versetzt. Nach zwanzig Minuten fielen farblose, verfilzte sehr feine Nadelchen aus, nach 1,5 Stunden war die Reaktion beendet. Das Chloroform wurde abgezogen und das Produkt aus Äthanol/Acetonitril (4 : 1) unkristallisiert.

Ausbeute: 2,0 g (65,4% d.Th.)

Fp. 172°

$C_{18}H_{13}NO_2$ (275,3)

Ber. C 78,53 H 4,76

Gef. C 78,21 H 4,89

NMR: C_6H_5 (10H); Cyclopropylprotonen (3,99 ppm, t, 1H; 3,68 ppm, q, 1H; 2,83 ppm, q, 1H; $J_{AB}=5,6\text{Hz}$, $J_{AX}=5,6\text{Hz}$, $J_{BX}=8,9\text{Hz}$, $\nu_A-\nu_B=18,6\text{Hz}$); LM: CD_3CN

1-Cyano-2-benzoyl-3-phenyl-cyclopropan (114) (meth. I)

Zu 2,7 g (0,0234 Mol) Cyano-methyl-äthyl-sulfonium-methylid wurden bei Raumtemperatur 4,9 g (0,0235 Mol) Benzalacetophenon gegeben. Nach vier Stunden Reaktion wurde die

kognakfarbene Lösung eingeengt. Das Produkt fiel zunächst ölig an, wurde jedoch nach ca. acht Stunden kristallin und war sowohl aus Cyclohexan wie auch aus abs.Äthanol umkristallisierbar.

Ausbeute: 3,1 g (53,6% d.Th.)

Fp. 113°

C₁₇H₁₃NO (247,3)

Ber. C 82,57 H 5,30

Gef. C 82,34 H 5,38

NMR: Cyclopropylprotonen(zentriert bei 3,61 ppm,t,1H;
zentriert bei 2,95 ppm,q,1H; zentriert bei 2,53 ppm,
q,1H); C₆H₅(8,22-7,43 ppm,10H); LM: CCl₄
Eine NMR-Aufnahme von 114 in CDCl₃ zeigte eine Auf-
spaltung des Triplets bei δ =3,61 ppm in ein Qua-
druplett.

Dasselbe Produkt wurde erhalten bei der Umsetzung von 7 g
(0,0296 Mol) Benzalacetophenon und 4,0 g (0,0309 Mol)
Cyano-diäthylsulfonium-methylid - Ausbeute: 6,7 g
(91,5% d.Th.)- sowie aus 0,6 g (2,8 mmol) Benzalaceto-
phenon und 0,48 g (2,7 mmol) Cyano-äthyl-phenyl-sulfonium-
methylid - Ausbeute: 0,45 g (67,2% d.Th.) - .

1-Cyano-2-benzoyl-3-phenyl-cyclopropan (114) (Meth.II)
("Eintopf"-Reaktion)

9 g (0,0414 Mol) Cyanomethyl-diäthylsulfonium-tetrafluo-
roborat, 25 ml 2n-NaOH (0,05 Mol), 7 g (0,0296 Mol)
Benzalacetophenon und 50 ml Chloroform reagierten in
einem Kolben bei Raumtemperatur ca. drei Stunden unter
Rühren. Nach dem Abdampfen des Chloroforms und der

Umkristallisation aus abs. Äthanol konnten 6,2 g
(84,7% d.Th.) 114 isoliert werden.

Fp. 113°

IR-, NMR-Spektren sind identisch mit denen des nach
Meth. I gewonnenen Produkts.

1-Cyano-2-benzoyl-3-(4-nitrophenyl)-cyclopropan

Zu 1,4 g (0,012 Mol) Cyano-methyl-äthyl-sulfonium-methyl-
lid in 35 ml Chloroform wurden unter Eiskühlung 2,9 g
(0,0114 Mol) p-Nitrobenzalacetophenon auf einmal hinzuge-
geben. Nach vier Stunden Reaktion bei Raumtemperatur
wurde das Chloroform abgezogen und ein Öl isoliert, das
beim Anreiben mit etwas Äthanol kristallin wurde.

Ausbeute: 2 g (60,0% d.Th.) aus abs. Äthanol

Fp. 117°

$C_{17}H_{12}N_2O_3$ (292,3)

Ber. C 69,86 H 4,13

Gef. C 69,42 H 4,06

NMR: Cyclopropylprotonen (zentriert bei 3,82 ppm, q, 1H;
zentriert bei 3,23 ppm, q, 1H; zentriert bei 2,79 ppm,
q, 1H); C_6H_5 , C_6H_4 (8,45-7,6 ppm, m, 9H); LM: $CDCl_3$

1-Cyano-2-acetyl-3-phenyl-cyclopropan (116)

4,5 g (0,039 Mol) Cyano-methyl-äthyl-sulfonium-methylid,
gelöst in 50 ml Chloroform, wurden bei Raumtemperatur
mit 5,25 g (0,0359 Mol) Benzalacetone versetzt und fünf
Stunden unter Rühren reagieren lassen. Danach wurde die
bräunliche Lösung mit Wasser im Scheidetrichter gewaschen,

die Chloroformphase mit MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel abgedampft. Der Rückstand ergab nach einer Fraktionierung 2 g (30% d.Th.) Reinausbeute.

$\text{Kp}_{0,05}$ 128-131° Fp. 65°

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO}$ (185,2)

Ber. C 77,81 H 5,99

Gef. C 78,14 H 6,12

NMR: CH_3 (2,28 ppm, s, 3H); Cyclopropylprotonen (3,12-2,62 ppm (sich überlagernder AB-Teil eines ABX-Spektrums), m, 2H; 2,273 ppm (X-Teil), q, 1H); C_6H_5 (7,39 ppm, s, 5H);
LM: CCl_4

1-Cyano-2-äthoxycarbonyl-cyclopropan (118)

3 g (0,026 Mol) Cyano-methyl-äthyl-sulfonium-methylid in 50 ml Chloroform wurden mit 2,6 g (0,0259 Mol) Acrylsäure-äthylester umgesetzt. Nach vier Stunden Reaktion bei Raumtemperatur wurde die kognakfarbene Lösung eingeeengt und fraktioniert.

Ausbeute: 1,8 g (49,9% d.Th.)

Kp_{12} 90-93° (wasserhelle Flüssigkeit)

$\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}_2$ (139,2)

Ber. C 60,42 H 6,52

Gef. C 60,35 H 6,48

2-Benzoyl-3-phenyl-cyclopropyl-carbonsäure (119)

3 g (0,0121 Mol) 1-Cyano-2-benzoyl-3-phenyl-cyclopropan wurden mit 13 ml 25%iger NaOH und 15 ml Äthanol sieben Stunden auf 110 - 115° erhitzt. Dann wurde mit 50 ml 20%iger H_2SO_4 versetzt und die saure Lösung zweimal

ausgeäthert. Der Äther wurde verdampft und das zurückbleibende Öl einer weiteren Reinigungsoperation (Lösen in NaOH (Waschen dieser Lösung mit Äther), Ansäuern mit H_2SO_4 , Ausäthern) unterworfen. Nach dem Abziehen des Äthers wurde ein Öl isoliert, das nach ca. drei Stunden auskristallisierte und aus Äthanol/Wasser (1 : 5) umkristallisiert werden konnte.

Ausbeute: 1,4 g (43,4% d.Th.)

Fp. 118°

$C_{17}H_{14}O_3$ (266,3)

Ber. C 76,68 H 5,30

Gef. C 77,23 H 5,23

NMR: Cyclopropylprotonen(3,48-2,30 ppm(in diesem Bereich sind drei Absorptionsgruppen zu beobachten),3H);

C_6H_5 (7,9-6,88 ppm,m,10H); $-COOH$ (10,26 ppm,s,1H);

LM: $CDCl_3$

1-Cyano-2-benzoyl-2-methylmercapto-3-(4-nitrophenyl)-
cyclopropan (131, 132)

2,86 g (0,0221 Mol) Cyano-diäthylsulfonium-methylid in 50 ml Chloroform wurden unter Eiskühlung mit 6,65 g (0,0222 Mol) 1-Benzoyl-2-(4-nitrophenyl)-vinyl-methylsulfid versetzt und zwei Stunden bei 0° und zwei Stunden bei Raumtemperatur reagieren lassen. Nach dem Abdampfen des Chloroforms verblieb ein gelber Honig, der innerhalb von 24 Stunden kristallisierte. Die Kristalle wurden auf einem Tonteller abgepreßt.

Rohausbeute: 5,6 g (74,9% d.Th.)

Beim Umkristallisieren aus abs. Äthanol fielen zwei

verschiedene Kristallformen an. Die zunächst auskristallisierenden quaderförmigen Stäbchen wurden dem trans-Produkt (nach NMR-Spektrum) zugeordnet, die danach ausfallenden, sternförmig um einen Mittelpunkt auskristallisierenden, langen Nadelchen dem cis-Produkt. Das cis-Produkt konnte rein aus den Mutterlaugen gewonnen werden.

$\text{Fp}_{\text{cis,trans}} \quad 130-135^\circ$

$\text{Fp}_{\text{cis}} \quad 146^\circ$

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3\text{S} \quad (338,4)$

Ber. C 63,89 H 4,17

Gef. C 64,31 H 4,07

NMR_1 : H-H-trans-Produkt: CH_3 (1,83 ppm, s, 3H); arom. Protonen (9H); Cyclopropylprotonen (3,851 ppm, d, 1H;

3,044 ppm, d, 1H; $J_{\text{AB}} = 7,0 \text{ Hz}$, $\nu_{\text{A}} - \nu_{\text{B}} = 48,4 \text{ Hz}$);

LM: CDCl_3

NMR_2 : H-H-cis-Produkt: CH_3 (2,32 ppm, s, 3H); arom. Protonen (9H); Cyclopropylprotonen (3,4 ppm, s, 2H);

LM: CDCl_3

NMR_3 : H-H-cis-Produkt: CH_3 (1,63 ppm, s, 3H); arom. Protonen (9H); Cyclopropylprotonen (2,429 ppm, d, 1H;

2,146 ppm, d, 1H; $J_{\text{AB}} = 9,6 \text{ Hz}$, $\nu_{\text{A}} - \nu_{\text{B}} = 16,98 \text{ Hz}$);

LM: C_6D_6

1-Cyano-2-benzoyl-2-phenylmercapto-3-(4-nitrophenyl)-
cyclopropan (135, 136)

1,15 g (8,8 mmol) Cyano-diäthylsulfonium-methyld in 20 ml Chloroform wurden bei Raumtemperatur unter Rühren mit 3,19 g (8,8 mmol) 1-Benzoyl-2-(4-nitrophenyl)-vinylphenyl-sulfid versetzt. Nach vier Stunden wurde das

Lösungsmittel abgezogen und die gelbe, zähe Schmiere in 20 ml Äthanol stehengelassen. Die Substanz wurde nach einiger Zeit kristallin.

Ausbeute nach zweimaligem Umkristallisieren aus abs.

Äthanol: 2,8 g (79,5% d.Th.) (farblose feine Nadelchen)

Bei einem Ansatz wurde ein cis-, trans-Gemisch gefunden, bei einem zweiten Ansatz (Umkristallisation erfolgte aus Äthanol/Acetonitril) konnte reines cis-Produkt isoliert werden.

$\text{Fp}_{\text{cis,trans}}$ 133-138°

Fp_{cis} 180°

$\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ (400,5)

Ber. C 68,98 H 4,03

Gef. C 69,09 H 4,18

NMR_1 : H-H-trans-Produkt: arom. Protonen(14H); Cyclopropylprotonen(3,857 ppm,d,1H; 3,014 ppm,d,1H;

$J_{\text{AB}}=7,3\text{Hz}$, $\nu_{\text{A}}-\nu_{\text{B}}=50,6\text{Hz}$; LM: CDCl_3

NMR_2 : H-H-cis-Produkt: arom. Protonen(14H); Cyclopropylprotonen(3,428 ppm,d,1H; 3,27 ppm,d,1H; $J_{\text{AB}}=9,6\text{Hz}$,

$\nu_{\text{A}}-\nu_{\text{B}}=9,5\text{Hz}$; LM: CDCl_3

1-Cyano-2-benzoyl-2-(4-nitrophenylmercapto)-3-(4-nitrophenyl)-cyclopropan (137a)

Zu 0,98 g (7,5 mMol) Cyano-diäthylsulfonium-methylid in 30 ml Chloroform wurden 3,1 g (7,6 mMol) 1-Benzoyl-2-(4-nitrophenyl)-vinyl-4-nitrophenyl-sulfid bei Raumtemperatur gegeben. Nach vier Stunden wurde das Lösungsmittel abgezogen und der feste Rückstand aus Acetonitril (unter Verlusten) umkristallisiert.

Rohausbeute: 3,3 g (89,8% d.Th.)

Reinausbeute: 1 g (29,9% d.Th.) (farblose Kristalle)

$F_{p_{cis}}$ 206°

$C_{23}H_{15}N_3O_5S$ (445,5)

Ber. C 62,01 H 3,39

Gef. C 62,36 H 3,50

NMR₁: H-H-cis-Produkt: arom. Protonen(13H); Cyclopropyl-
protonen(3,834 ppm,d,1H; 3,726 ppm,d,1H; J_{AB} =9,6Hz,
 $\nu_A-\nu_B$ =10,7Hz); LM: CD_3CN

NMR₂: H-H-cis-Produkt: arom. Protonen(13H); Cyclopropyl-
protonen(4,18 ppm,s,2H); LM: $(CD_3)_2SO$

1-Cyano-3-benzoyl-2-(2,4-dinitrophenylmercapto)-
3-(4-nitrophenyl)-cyclopropan (137b)

0,49 g (3,7 mmol) Cyano-diäthylsulfonium-methyld in 30 ml
Chloroform wurden mit 1,7 g (3,7 mmol) 1-Benzoyl-2-
(4-nitrophenyl)-vinyl-2,4-dinitrophenyl-sulfid versetzt.
Nach vier Stunden Reaktion wurde das Chloroform abgezogen
und der Rückstand aus Äthanol/Acetonitril umkristalli-
siert.

Ausbeute: 0,8 g (44,1% d.Th.) (helle gelbe Kristalle)

$F_{p_{cis}}$ 211°

$C_{23}H_{14}N_4O_7S$ (490,5)

Ber. C 56,32 H 2,88

Gef. C 56,46 H 3,05

NMR: H-H-cis-Produkt: arom. Protonen(12H); Cyclopropyl-
protonen(4,022 ppm,d,1H; 3,895 ppm,d,1H; J_{AB} =9,6Hz,
 $\nu_A-\nu_B$ =12,6Hz); LM: CD_3CN

1-Cyano-2-benzoyl-2-methylsulfonyl-3-(4-nitrophenyl)-
cyclopropan (133)

5 g (0,0147 Mol) 1-Cyano-2-benzoyl-2-methylmercapto-3-(4-nitrophenyl)-cyclopropan (cis-, trans-Gemisch) wurden in 200 ml Eisessig aufgelöst und mit 4,7 g 30%iger H_2O_2 -Lösung (0,03 Mol) versetzt. Nach drei Tagen Reaktion bei Raumtemperatur wurde Wasser zugegeben. Das ausgefallene Produkt wurde aus Äthanol/wenig Acetonitril umkristallisiert. Das Schmelzpunktintervall von 184-200° zeigt ein cis-, trans-Gemisch an. Es wurde fraktioniert auskristallisiert und die schwerer lösliche Fraktion noch einmal aus Acetonitril umkristallisiert (H-H-trans-Cyclopropan).

Ausbeute: 0,2 g (3,7% d.Th.)

Fp_{trans} 260°

$C_{18}H_{14}N_2O_5S$ (370,4)

Ber. C 58,37 H 3,81

Gef. C 58,19 H 3,81

NMR: H-H-trans-Produkt: CH_3 (3,05 ppm, s, 3H); Cyclopropylprotonen (4,406 ppm, d, 1H; 4,278 ppm, d, 1H; J_{AB} = 8,3 Hz, $\nu_A - \nu_B$ = 7,67 Hz); C_6H_5 , C_6H_4 (8,5-7,8 ppm, m, 9H);
LM: $(CD_3)_2SO$

1-Benzoyl-1-methylmercapto-2-(4-nitrophenyl)-cyclopropan
(139)

1,1 g 55%iger NaH-Suspension (0,025 Mol) wurden in einem ausgeheizten und mit Argon gefüllten 3-Halskolben dreimal mit niedrig siedendem Petroläther gewaschen. Das Natriumhydrid wurde mit der Wasserstrahlpumpe

trockengesaugt, mit 150 ml Dimethylformamid versetzt und dazu auf einmal 5,55 g (0,0271 Mol) Trimethylsulfoxoniumjodid hinzugefügt. Nach dem Aufhören der Wasserstoffentwicklung (ca. 20 Minuten) wurde mit Aceton/Trockeneis auf -60° gekühlt und dann langsam 7,5 g (0,025 Mol) 1-Benzoyl-2-(4-nitrophenyl)-vinyl-methyl-sulfid in 30 ml DMF unter Rühren (KPG-Rührer) zugesetzt. Das Substanzgemisch färbte sich schwarz. Nach vier Stunden Reaktion wurden 100 ml 3%ige kalte Salzsäure zugegeben (das Gemisch nahm eine gelbliche Farbe an) und dreimal mit je 50 ml Äther ausgeäthert; die ätherische, gelbe Lösung wurde nun dreimal mit je 50 ml Wasser gewaschen, mit MgSO_4 getrocknet und eingeengt. Es wurde eine gelbe, klebrige Substanz isoliert, die aus Methanol in zwei verschiedenen Kristallformen auskristallisierte. Unter dem Mikroskop konnten hellgelbe Stäbchen neben tiefgelben derberen Kristallen (Ausgangssubstanz) beobachtet werden. Durch Kristallauslese und erneutes Umkristallisieren konnte 139 isoliert werden.

Ausbeute: 0,65 g (8,3% d.Th.)

Fp. 139°

$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{NO}_3\text{S}$ (313,4)

Ber. C 65,16 H 4,82

Gef. C 64,83 H 4,63

NMR₁: CH_3 (1,77 ppm, s, 3H); Cyclopropylprotonen (CH_2 : 2,01 ppm, d, 2H; CH: 3,19 ppm, t, 1H; $J=8\text{Hz}$);

C_6H_5 (8,3-7,5 ppm, m, 10H); LM: $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$

NMR₂: CH_3 (1,74 ppm, s, 3H); Cyclopropylprotonen (CH_2 :

1,848 ppm, q, 1H; 2,085 ppm, q, 1H; CH: 3,03 ppm, q, 1H;

$J_{\text{gem}}=6,0\text{Hz}$, $J_{\text{trans}}=7,5\text{Hz}$, $J_{\text{cis}}=8,85\text{Hz}$;

C_6H_5 (8,27-7,4 ppm,m,10H); LM: CDCl_3

Äthylmercaptovinyl-diäthylsulfonium-tetrafluoroborat

(147)

Zu 8,0 g (0,0539 Mol) Diäthylmercaptoäthylen in 50 ml Methylenchlorid wurden 11 g (0,0578 Mol) Triäthylloxonium-tetrafluoroborat hinzugefügt und nach drei Stunden Reaktion bei Raumtemperatur ein öliges Salz isoliert.

Ausbeute: 10,5 g (73,7% d.Th.)

Zur Identifizierung wurde aus wäßriger Lösung ein Pikrat gefällt. Reinigung erfolgte durch Lösen in wenig heißem Methanol und Fällern mit Äther.

Fp. 72-73°

$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{S}_2$ $\left[\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7 \right]$ (405,5)

Ber. C 41,47 H 4,72

Gef. C 41,50 H 4,95

NMR: $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}^{\oplus}$ (1,375 ppm,t,6H; 3,395 ppm,q,4H); $\text{C}_2\text{H}_5\text{S}$ (1,32 ppm,t,3H; 3,01 ppm,q,2H); Vinylprotonen (6,044 ppm,d,1H; 7,931 ppm,d,1H; $J_{\text{cis}}=8,7\text{Hz}$, $\nu_{\text{A-B}}=113,24\text{Hz}$); Pikrinsäureprotonen (8,645 ppm,s,2H); LM: CD_3CN

1-Cyano-cyclopropyl-diäthylsulfonium-tetrafluoroborat

(146)

Eine Lösung von 3,18 g (0,0245 Mol) Cyano-diäthylsulfonium-methylid in 40 ml abs. Methanol wurden mit 4,8 g (0,0245 Mol) Vinylthiophanium-bromid versetzt und vier Stunden unter Eiskühlung reagieren lassen. Der Ansatz

wurde über Nacht stehengelassen. Nach dem Einengen der Lösung verblieben 3,9 g (62,9% d.Th.) öliges Rohprodukt. Ein Teil wurde in abs. Äthanol gelöst und als Pikrylsulfonat (mit Pikrylsulfonsäure) gefällt. Umkristallisation erfolgte aus abs. Äthanol/wenig Acetonitril.

Fp. 164°

$C_8H_{14}NS$ $C_6H_2N_3O_9S$ (448,5)

Ber. C 37,50 H 3,60

Gef. C 38,12 H 4,02

NMR: C_2H_5 (1,8 ppm, t, 6H; 3,75 ppm, q, 4H); Cyclopropylprotonen (2,16 ppm, m, 2H; 2,31 ppm, m, 2H); Pikrylsulfonsäureprotonen (8,57 ppm, s, 2H); LM: CD_3NO_2

Cyano-(2-benzoyl-vinyl)-diäthylsulfonium-methylid (128)

(Meth.I)

2,2 g (0,017 Mol) Cyano-diäthylsulfonium-methylid in 50 ml Chloroform wurden mit 2,2 g (0,0169 Mol) Benzoylacetylen versetzt. Die Lösung färbte sich sogleich blutrot. Der Ansatz wurde drei Stunden unter Eiskühlung gerührt und dann über Nacht stehengelassen. Am nächsten Morgen wurde die inzwischen schwarzrot gefärbte Lösung eingedampft und das auskristallisierte violette Produkt auf Ton abgepreßt.

Rohausbeute: 3,7 g (84,4% d.Th.)

Umkristallisation erfolgte aus einem Essigester/Cyclohexan-Gemisch (rubinrote Prismen).

Fp. 125°

$C_{15}H_{17}NOS$ (259,4)

Ber. C 69,46 H 6,61

Gef. C 69,16 H 6,65

NMR: H-H-trans-Produkt: C_2H_5 (1,40 ppm, t, 6H; 3,11 ppm, q, 4H); C_6H_5 (5H); Vinylprotonen (6,74 ppm, d, 1H; 7,79 ppm, d, 1H; $J_{AB}=14,2\text{Hz}$, $\nu_A-\nu_B=62,8\text{Hz}$); LM: $CDCl_3$

Cyano-(2-benzoyl-vinyl)-diäthylsulfonium-methylid (128)
(Meth.II)

Zu 4,3 g (0,0332 Mol) Cyano-diäthylsulfonium-methylid in 50 ml Chloroform wurden 5,95 g (0,0333 Mol) trans-1-Methylmercapto-2-benzoyl-äthylen gegeben. Der Ansatz wurde vier Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann über Nacht stehengelassen. Nach dem Abziehen des Chloroforms verblieb ein gelber Sirup, der innerhalb weniger Stunden kristallisierte und aus einem Essigester/Cyclohexan-Gemisch umkristallisiert wurde.

Ausbeute: 5 g (58,1% d.Th.) (gelbe Nadeln)

Fp. 125°

NMR- und IR-Spektren zeigten die Identität mit der nach Meth. I dargestellten Verbindung auf.

Cyano-(2-benzoyl-1-phenyl-vinyl)-diäthylsulfonium-
methylid (150, 151)

0,95 g (7,3 mMol) Cyano-diäthylsulfonium-methylid in 30 ml Chloroform wurden mit 1,5 g (7,2 mMol) Benzoylphenylacetylen versetzt. Nach 2,5 Stunden Reaktion bei Raumtemperatur wurde das Chloroform abdestilliert und der Rückstand aus abs. Äthanol umkristallisiert.

Ausbeute: 1,8 g (74,5% d.Th.) (gelbe kleine Kristalle - cis-, trans-Gemisch 150, 151)

Fp_{cis,trans} 162°

C₂₁H₂₁NOS (335,5)

Ber. C 75,17 H 6,31

Gef. C 74,94 H 6,28

NMR: H-H-cis-,trans-Produkt: C₆H₅(10H); C₂H₅(10H,zwei Tripletts, mehrere Quadrupletts in den erwarteten Bereichen); Vinylproton(6,07 ppm,s(69,5%) u. 6,95 ppm,s(30,5%),1H); LM: CDCl₃

Cyano-(2-äthoxycarbonyl-1-phenyl-vinyl)-diäthylsulfonium-methylid (158a, 159a)

Zu 2,87 g (0,0221 Mol) Cyano-diäthylsulfonium-methylid in 50 ml Chloroform wurden 3,88 g (0,022 Mol) Phenylpropionlsäureäthylester hinzugefügt und das Gemisch fünf Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die farblose Lösung färbte sich allmählich gelb. Nach dem Abziehen des Chloroforms verblieb ein gelbbrauner Rückstand, der über Nacht kristallisierte und auf Ton abgepreßt wurde. Umkristallisation erfolgte aus abs. Äthanol.

Ausbeute: 1,5 g (22,4% d.Th.) (H-H-cis-,trans-Gemisch)

Fp_{cis,trans} 178°

C₁₇H₂₁NO₂S (303,4)

Ber. C 67,29 H 6,98

Gef. C 67,34 H 7,18

NMR: H-H-cis-,trans-Produkt: C₆H₅(5H); C₂H₅(15H,mehrere Tripletts und Quadrupletts in den erwarteten Bereichen); Vinylproton(5,07 ppm,s(23%) u. 5,80 ppm,s(77%),1H); LM: CDCl₃

Cyano-(2-äthoxycarbonyl-1-(4-chlorphenyl)-vinyl)-
diäthylsulfonium-methylid (158b, 159b)

0,68 g (5,2 mMol) Cyano-diäthylsulfonium-methylid in 30 ml Chloroform wurden mit 1,2 g (5,7mMol) p-Chlorphenyläthynylcarbonsäureäthylester 2,5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die leicht gelbliche Lösung wurde eingeeengt und der ölige Rückstand mit wenig Äthanol über Nacht stehengelassen. Die ausgefallenen Kristalle wurden gesammelt und aus abs. Äthanol unkristallisiert. Ausbeute: 0,45 g (25,6% d.Th.) (hellgelbe Kristalle) Fp. 208° (Zers.)

C₁₇H₂₀NO₂SCl (337,9)

Ber. C 60,43 H 5,97

Gef. C 60,36 H 5,68

Cyano-(1,2-dimethoxycarbonyl-vinyl)-diäthylsulfonium-
methylid (160)

Zu 4,3 g (0,0332 Mol) Cyano-diäthylsulfonium-methylid in 40 ml Chloroform wurden unter Eiskühlung 4,7 g (0,033 Mol) Acetylendicarbonsäuredimethylester zuge- tropft. Nach sechs Stunden Reaktion (zwei Stunden bei 0°, vier Stunden bei Raumtemperatur) wurde die inzwischen rotbraun gefärbte Lösung eingedampft und der Rückstand (eine braune Schmiere) an neutralem Al₂O₃ chromatographiert (Säulenhöhe: 25 cm, Ø: 2 cm, Al₂O₃: neutral, Aktivitätsstufe I, LM: Chloroform). Erhalten wurde ein gelbes feinkristallines Pulver, das sich nach wenigen Tagen zu einer schwarzen Schmiere zersetzte. Ausbeute: 2,4 g (26,8% d.Th.)

Die Identifizierung erfolgte allein aufgrund des NMR-Spektrums: C_2H_5 (1,42 ppm, t, 6H; 3,11 ppm, q, 4H); CH_3 (3,7 ppm, s, 3H); CH_3 (3,95 ppm, s, 3H); Vinylproton (5,47 ppm, s, 1H); LM: $CDCl_3$

Phenyläthynyl-dimethylsulfonium-tetrafluoroborat (162)

Nach der Vorschrift von G. Schmidt⁵⁹⁾ wurden 4 g (0,0269 Mol) Phenyläthynyl-methyl-sulfid bei Raumtemperatur mit 5 g (0,0338 Mol) Trimethyloxonium-tetrafluoroborat innig verrührt und 24 Stunden stehengelassen. Die tiefrote halbfeste Masse wurde auf Ton abgepreßt. Die Reinigung erfolgte durch dreimaliges Lösen in heißem Äthanol und Fällern mit Äther.

Ausbeute: 0,9 g (13,4% d.Th.)

Fp. 108°

$C_{10}H_{11}S \left] BF_4 \right.$ (250,1)

Ber. C 48,03 H 4,43

Gef. C 47,89 H 4,39

2-(Cyano-diäthylsulfonium-methylido)-2-phenyl-vinyl-dimethylsulfonium-tetrafluoroborat (168)

0,44 g (3,4 mMol) Cyano-diäthylsulfonium-methylid wurden in 20 ml abs. Äthanol gelöst und 0,85 g (3,3 mMol) Phenyläthynyl-dimethylsulfonium-tetrafluoroborat hinzugegeben (Suspension). Bei Raumtemperatur wurde drei Stunden gerührt. Die ausgefallenen Kristalle wurden gesammelt, in heißem Äthanol gelöst und die Lösung mit Äther bis zur ersten Trübe versetzt. Langsam kristallisierten

in Büscheln feine Nadelchen aus.

Rohausbeute: 0,8 g (63,9% d.Th.)

Reinausbeute: 0,4 g (32% d.Th.)

Fp. 159°

$C_{16}H_{22}NS_2 \cdot BF_4$ (379,3)

Ber. C 50,66 H 5,84

Gef. C 50,78 H 5,85

NMR: C_2H_5 (1,29 ppm, t, 6H; 3,11 ppm, q, 4H); CH_3 (2,73 ppm, s, 6H); Vinylproton (5,37 ppm, s, 1H); C_6H_5 (7,72-7,27 ppm, m, 5H); LM: CD_3CN

C. L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

1. A.Michaelis u. H.V.Gimborn, Chem.Ber. 27, 272 (1894)
2. G.Aksnes, Acta chem.scand. 15, 483 (1961)
3. H.Staudinger u. J.Meyer, Helv.chim.Acta 2, 619 (1919)
4. F.Kröhnke, Chem.Ber. 68, 1177 (1935)
5. G.Wittig u. M.H.Wetterling, Liebigs Ann.Chem. 557, 193 (1947)
6. G.Wittig u. M. Rieber, Liebigs Ann.Chem.562, 177 (1949)
7. Zusammenfassende Darstellung:
 - a) F. Kröhnke, Angew.Chem. 65, 605 (1953)
 - b) F.Kröhnke et al., Angew.Chem. 74, 811 (1962)
 - c) F.Kröhnke, Angew.Chem. 75, 181 (1963)
8. G.Wittig u. G.Geissler, Liebigs Ann.Chem. 580, 44 (1953)
9. A.W.Johnson u. R.B.Lacount, Chem.and Ind. (London) 1440 (1958)
10. A.W.Johnson u. R.B.LaCount, J.Amer.chem.Soc. 83, 417 (1961)
11. A.W.Johnson u. R.B.LaCount, Tetrahedron 9, 130 (1960)
12. C.K.Ingold u. J.A.Jessop, J.chem.Soc. (London) 713 (1930)
13. E.J.Corey u. M.Chaykovsky, J.Amer.chem.Soc. 84, 867 (1962)
14. E.J.Corey u. M.Chaykovsky, J.Amer.chem.Soc. 87, 1353 (1965)

15. E.J.Corey u. M.Chaykovsky, Tetrahedron Letters
4, 169 (1963)
16. E.J.Corey u. M.Chaykovsky, J.Amer.chem.Soc.
84, 3782 (1962)
17. Zusammenfassende Darstellung:
H.König, Fortschr.chem.Forsch. 2, 488 (1968)
18. W.J.Middleton, E.L.Buhle, J.G.McNally u. M.Zanger,
J.org.Chem. 30, 2384 (1965)
19. A.Hochrainer u. F.Wessely, Mh.Chem. 97, 1 (1966)
20. A.W.Johnson u. R.T.Amel, Tetrahedron Letters
8, 819 (1966)
21. A.Hochrainer u. F.Wessely, Mh.Chem. 97, 823 (1966)
22. G.B.Payne u. M.R.Johnson, J.org.Chem. 33, 3517 (1968)
23. J.Gosselck, L.Beréss u. H.Schenk,
Angew.Chem. 78, 606 (1966)
24. J.Gosselck, H.Ahlbrecht, F.Dost, H.Schenk u. G.Schmidt,
Tetrahedron Letters 8, 995 (1968)
25. J.Gosselck u. G.Schmidt, Angew.Chem. 80, 439 (1968)
26. J.Gosselck u. G.Schmidt, Tetrahedron Letters
31, 2615 (1969)
27. J.Gosselck u. G.Schmidt, Tetrahedron Letters
31, 2623 (1969)
28. G.Schmidt u. J.Gosselck, Tetrahedron Letters
39, 3445 (1969)
29. S.Hünig u. O.Boes, Liebigs Ann.Chem. 597, 23 (1953)
30. R.Deijkstra u. H.J.Backer, Recueil Trav.chim.
Pays-Bas 73, 569 (1954)
31. A.I.Kiprianow, S.P.Ssytnik u. J.D.Ssytsch,
C. 1936 II, 1664

32. H.Meerwein, G.Hinz, F.Hofmann, E.Kroning u. E.Ifeil,
J.prakt.Chem. 147, 257 (1937)
33. H.Meerwein, P.Laasch, R.Mersch u. J.Spille,
Chem.Ber. 89, 209 (1950)
34. K.W.Ratts u. A.N.Yao, J.org.Chem. 31, 1689 (1966)
35. G.B.Payne u. M.R.Johnson, J.org.Chem. 33, 1285 (1968)
36. H.Böhme, H.Fischer u. R.Frank, Liebigs Ann.Chem.
563, 54 (1949)
37. D.F.Craig, A.Maccoll, R.S.Nyholm, L.E.Orgel u.
L.E.Sutton, J.chem.Soc. (London) 332 (1954)
38. D.F.Craig u. E.A.Magnusson, J.chem.Soc. (London)
4895 (1956)
39. G.Cilento, Chem.Reviews 60, 147 (1960)
40. A.W.Johnson, "Ylid-Chemistry", 1.Aufl., S.304ff.,
Academic Press, New York u. London, 1966
41. F.G.Bordwell u. P.S.Boutan, J.Amer.chem.Soc.
78, 87 (1956)
42. F.G.Bordwell u. P.S.Boutan, J.Amer.chem.Soc.
78, 854 (1956)
43. A.W.Johnson u. R.T.Amel, Tetrahedron Letters
8, 819 (1966)
44. F.Kröhnke, K.Gerlach u. K.E.Schmalke,
Chem.Ber. 95, 1118 (1962)
45. F.A. Chopard, R.J.G.Searle u. F.H.Devitt,
J.org.Chem. 30, 1015 (1965)
46. H.König, unveröffentl.Vers., erwähnt in H.König,
Fortschr.chem.Forsch. 9, 488 (1968)
47. H.Nozaki u. D.Tunemoto, Tetrahedron 23, 545 (1967)

48. R.D.Kalas, Diplomarbeit, Universität Gießen, 1970
49. F.Kaplan u. J.D.Roberts, J.Amer.chem.Soc.
83, 4666 (1961)
50. J.A.Elvidge u. R.G. Foster, J.chem.Soc. (London)
981 (1964)
51. H.S.Gutowsky, J.chem.Physics 37, 2196 (1962)
52. G.M.Whitesides, J.J.Gocki, D.Holtz, H.Steinberg u.
J.D.Roberts, J.Amer.chem.Soc. 87, 1058 (1965)
53. A.Hochrainer u. W.Silhan, Mh.Chem. 97, 1477 (1966)
54. K.Mislow, Mark M.Green, P.Laur, J.T.Melillo,
T.Simmons u. A.L.Ternay jr., J.Amer.chem.Soc.
87, 1958 (1965)
55. A.F.Cook u. J.G.Moffat, J.Amer.chem.Soc. 90, 740
(1968)
56. K.W.Ratts, Tetrahedron Letters 39, 4707 (1966)
57. M.Takaku, Y.Hayasi u. H.Nozaki, Tetrahedron Letters
25, 2053 (1969)
58. F.Dost, Diplomarbeit, Universität Gießen, 1967
59. G.Schmidt, Dissertation, Universität Gießen, 1969
60. A.J. Speziale, D.E.Bissing, J.Amer.chem.Soc.
85, 3878 (1963)
61. H.Suhr, Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz,
1.Aufl., S.105, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-
New York, 1965
62. F.Klages, Lehrbuch der Organischen Chemie, II.Bd.,
S.446, Verlag Walter de Gruyter, Berlin, 1954
63. H.König u. H.Metzger, Chem.Ber. 98, 3733 (1965)

64. U.Schöllkopf u. G.J.Lehmann, Tetrahedron Letters 4, 165 (1965)
65. U.Schöllkopf, G.J.Lehmann, J.Paust u. H.D.Härtl, Chem.Ber. 97, 1527 (1964)
66. U.Schöllkopf, F.P.Woerner u. E.Wiskott, Chem.Ber. 99, 806 (1968)
67. H.Reimlinger, Chem.and Ind. 1682 (1966)
68. A.M.van Leusen, R.J.Mulder u. J.Strating, Recueil Trav.chim.Pays-Bas 86, 225 (1967)
69. W.E.Truce, K.R.Hollister, L.B.Lindy u. J.E.Parr, J.org.Chem. 33, 43 (1968)
70. H.Suhr, Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz, 1.Aufl., S.153, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1965
71. S.R.Landor u. N.Punja, J.Chem.Soc. (London) 2495 (1967)
72. H.Stange, Diplomarbeit in Vorber., Universität Gießen
73. A.G.Hortmann, J.Amer.chem.Soc. 87, 4972 (1965)
74. J.Ide u. Y.Kishida, Tetrahedron Letters 16 1787 (1966)
75. C.Kaiser, B.M.Trost, J.Beeson u. J.Weinstock, J.org.Chem. 30, 3972 (1965)
76. B.M.Trost, J.Amer.chem.Soc. 89, 138 (1967)
77. J.Gosselck, L.Beréss, H.Schenk u. G.Schmidt, Angew.Chem. 77, 1140 (1965)
78. L.Beréss, Dissertation, Universität Gießen, 1966
79. M.Schmidt u. V.Potschka, Naturwissenschaften 50, 302 (1963)
80. H.Nozaki, Z.Morita u. K.Kondô, Tetrahedron Letters 25, 2913 (1966)

Die vorliegende Dissertation entstand vom Sommersemester 1968 bis zum Sommersemester 1971 im Institut für Organische Chemie der Justus Liebig- Universität in Gießen.

Meinem verehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. Jürgen Gosselck,
unter dessen Leitung ich diese Arbeit anfertigte, danke
ich für seine wertvollen Anregungen und seine stets wohl-
wollende Unterstützung.

Dankbar bin ich Frau E. Sauerwein und Herrn W. Kreiling
für die Aufnahme der IR- und NMR-Spektren.

Frau B. Reinshagen, Herrn K.-H. Kühn und Herrn A. Schönte
danke ich für die Durchführung der CH-Analysen.

Lebenslauf

Am 29. Dezember 1942 wurde ich, Dieter Jeckel, als Sohn des Chemikers Dr. Peter Jeckel und seiner Ehefrau Auguste geb. Kirchhof in Wien/Österreich geboren. Von 1949 bis 1953 besuchte ich die Volksschule in Aulendiebach/Oberhessen und in Frankfurt/M.-Hochst, anschließend bis zum Abitur - Ostern 1962 - die Leibniz-Schule (Realgymnasium für Jungen) in Frankfurt/M.-Höchst.

Im Sommersemester 1962 begann ich an der Justus Liebig-Universität in Gießen mit dem Studium der Chemie und bestand am 20. Juli 1964 die Diplom-Chemiker-Vorprüfung. Im Wintersemester 1966/67 absolvierte ich den mündlichen Teil der Diplom-Chemiker-Hauptprüfung und erhielt am 27. März 1968 das Diplom.

Vom Januar bis März 1969 war ich wissenschaftliche Hilfskraft, seit April 1969 bin ich Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:

Dittmar, Ehrlich, Fritz, Gosselck, Hanle, Herrmann, Hoffmann, Hoppe, Horn, Kröhnke, Kühnl, K. Neumann, W.P. Neumann, Reichardt, Scharmann, Seifert, Teske, Zahradnik.

FOTO-DRUCK LENZ . 63 Gießen . Riegelpfad 32/Ecke Ludwigstraße
Telefon 0641-77449